

537,665

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
24 juin 2004 (24.06.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2004/052493 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :

B01D 11/02, 11/04, 11/00, 3/40, 3/42, 15/08, A23L  
1/22, 2/56, A23C 9/156, B01D 17/00

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2003/050155

(22) Date de dépôt international :

5 décembre 2003 (05.12.2003)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

02/15488 6 décembre 2002 (06.12.2002) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US)  
: INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE  
AGRONOMIQUE (INRA) [FR/FR]; 147 rue de l'Uni-  
versité, F-75341 Paris Cedex 07 (FR). UNIVERSITE DE  
BOURGOGNE [FR/FR]; Esplanade Erasme, F-21078  
Dijon (FR).

(72) Inventeur: DIVIES, Charles (décédé).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FERON,  
Gilles [FR/FR]; 28 Rue de Franche Comté, F-21760  
Lamarche sur Saone (FR). GUICHARD, Elisabeth  
[FR/FR]; 5 Chemin de Collange, F-21310 Reneve (FR).  
ANDRIOT, Isabelle, Marie-Christine [FR/FR]; 23  
Avenue de la Marbotte, F-21000 Dijon (FR). CACHON,  
Rémy [FR/FR]; 14 Avenue des Grandes Bergeries,  
F-21000 Dijon (FR).

(74) Mandataires : MICHELET, Alain etc.; Cabinet Harle et  
Phelip, 7 rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US  
seulement

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont re-  
çues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR CONTROLLING RETENTION OF AN ORGANIC COMPOUND OR OF A PLURALITY OF OR-  
GANIC COMPOUNDS INSIDE A LIQUID OR SOLID PHASE AND APPLICATIONS OF SAID METHOD, IN PARTICULAR  
IN THE AGRI-FOOD DOMAIN

(54) Titre : PROCEDE DE CONTROLE DE LA RETENTION D'UN COMPOSE ORGANIQUE AU SEIN D'UNE PHASE LI-  
QUIDE OU SOLIDE ET APPLICATIONS DU PROCEDE EN AGRO-ALIMENTAIRE

(57) Abstract: The invention concerns a method for controlling retention of an organic compound (i) or of a plurality of organic  
compounds (i) inside a liquid or solid phase, characterized in that it comprises a step which consists in modifying the oxidation-  
reduction potential of said solid or liquid phase by contacting said solid or liquid phase with an oxidizing agent, a reducing agent  
or a neutral agent, the oxidation-reduction potential of said solid or liquid phase determining the degree of retention of the organic  
compound (i) or of each of the organic compounds (i) inside said solid or liquid phase.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique (i) ou d'une pluralité de composés  
organiques (i) au sein d'une phase liquide ou solide, caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel  
d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide par mise en contact de ladite phase solide ou liquide avec un agent oxydant, un  
agent réducteur ou un agent neutre, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide déterminant le degré  
de rétention du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) au sein de ladite phase solide ou liquide.

WO 2004/052493 A1

**Procédé de contrôle de la rétention d'un composé  
organique au sein d'une phase liquide ou solide et applications  
du procédé en agro-alimentaire**

5

La présente invention se rapporte à un procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique ou d'un mélange de composés organiques d'intérêt au sein d'une phase liquide ou solide ainsi qu'à ses diverses applications, notamment dans le domaine agro-alimentaire, et  
10 plus spécifiquement pour le contrôle des propriétés aromatiques ou organoleptiques de compositions, en particulier liquides, destinées à l'alimentation de l'homme ou de l'animal.

La possibilité de contrôler la rétention d'un composé organique ou d'un mélange de composés organiques d'intérêt au sein d'une phase  
15 liquide ou solide revêt un grand intérêt dans différents domaines de l'industrie.

Dans le domaine agro-alimentaire, de nombreux tests ont montré que la perception de l'arôme varie de façon considérable en fonction de la composition et des caractéristiques physico-chimiques du milieu. C'est  
20 le cas notamment pour les produits allégés en matière grasse ou à base d'édulcorant, lesquels présentent, après quelques semaines ou quelques mois de stockage, des profils aromatiques très différents du profil aromatique du produit fini avant son conditionnement. Après quelques semaines de stockage dans des conditions normalement adaptées, ces  
25 produits allégés peuvent même présenter des odeurs indésirables. Pour maintenir la qualité aromatique de ces produits, les industriels modifient, de manière empirique, la composition qualitative et quantitative en arômes.

On connaît diverses techniques de conservation et de stabilisation  
30 de la saveur des aliments et des boissons. La demande de brevet français publiée sous le n° FR 2 032 637 décrit une telle technique,

spécifiquement appliquée à la conservation des vins. Selon cette technique, on stabilise la saveur de l'aliment à traiter en mettant cet aliment en contact avec un « stabilisateur du potentiel Redox », qui peut être de l'oxygène, de l'hydrogène, un métal ou encore des résines échangeuses d'ions. En tant que « stabilisateur du potentiel Redox » les exemples du brevet divulguent exclusivement l'utilisation de métaux, de supports échangeurs d'ions ou de charbons activés.

Ce document enseigne qu'il existe une corrélation entre le potentiel redox de certains produits alimentaires et le développement de réactions chimiques indésirables dans ledit produit alimentaire.

Toutefois, dans le brevet FR 2 032 637 il n'est ni établi, ni suggéré, l'existence possible d'une corrélation entre la volatilité et/ou la rétention de(s) l'arôme(s) contenus dans les produits alimentaires et le potentiel redox du produit.

Il existe donc un besoin dans l'industrie agro-alimentaire de maintenir sensiblement constantes les propriétés organoleptiques ou aromatiques des compositions alimentaires pendant leur stockage précédant leur consommation. En particulier, le maintien au cours du temps des propriétés organoleptiques ou aromatiques des compositions alimentaires est conditionné, au moins en partie, par la rétention des arômes au sein de ladite composition.

Dans d'autres domaines techniques, il serait avantageux de pouvoir contrôler la rétention d'un composé organique au sein d'une phase liquide ou solide. C'est le cas notamment des procédés de séparation de molécules, en particulier des procédés d'extraction de molécules à partir d'un produit de départ, dans lesquels on cherche à transférer sélectivement la ou les molécules à extraire, du produit de départ constituant une première phase, vers un solvant d'extraction constituant une seconde phase.

Les besoins ci-dessus sont désormais comblés selon l'invention.

On a montré selon l'invention que le degré de rétention d'un composé organique (i) donné au sein d'une phase liquide ou solide

pouvait être contrôlé en modifiant le potentiel d'oxydoréduction de ladite phase liquide ou solide contenant le composé organique (i) d'intérêt.

Il a ainsi été montré selon l'invention que la valeur du potentiel d'oxydoréduction d'une composition contenant un composé organique (i) d'intérêt permet, selon la valeur du potentiel d'oxydoréduction retenue, de provoquer la libération du composé organique (i) à partir de la phase liquide ou solide et ainsi réduire la teneur dudit composé organique dans ladite composition, ou au contraire de provoquer la rétention dudit composé organique au sein de ladite composition.

Encore plus spécifiquement, il est montré qu'un composé organique d'intérêt du type arôme, contenu initialement dans une phase liquide dont l'interface est en contact avec une phase gazeuse, peut être transféré en partie de la phase liquide vers la phase gazeuse, ou au contraire retenu au sein de la phase liquide, selon la modification apportée à la valeur du potentiel Redox de ladite phase liquide.

Ainsi, il est montré selon l'invention que la valeur du potentiel d'oxydoréduction d'une phase liquide ou solide donnée contenant un composé organique (i), détermine le degré de rétention dudit composé organique (i) dans cette phase liquide ou solide.

Lorsque la phase liquide ou solide contient une pluralité de composés organiques (i), la valeur du potentiel d'oxydoréduction de ladite phase détermine le degré de rétention respectivement de chacun des composés organiques (i) dans cette phase

Notamment, lorsque la phase liquide ou solide consiste en une composition alimentaire humaine ou animale comprenant une pluralité ou un mélange de composés organiques (i), plus spécifiquement des composés organiques de type arôme, la valeur du potentiel d'oxydoréduction appliqué à cette première phase provoque la rétention de la pluralité des composés organiques dans cette première phase, ou au contraire la libération de la pluralité des composés organiques (i) à partir de cette phase liquide ou solide, et leur transfert de ladite phase vers une seconde phase d'un type distinct de la première phase.

Dans d'autres cas, dans lesquels la première phase est constituée d'un mélange complexe comprenant une pluralité de composés organiques (i), la fixation du potentiel redox du mélange complexe à une

valeur prédéterminée provoque (1) la rétention de certains composés organiques (i) dans ladite première phase et (2) la libération de certains autres composés organiques (i) à partir de ladite phase liquide ou solide, et leur transfert de cette première phase liquide ou solide vers une  
5 seconde phase d'un type distinct de la première phase.

Lorsque la première phase liquide ou solide comprend un mélange complexe d'une pluralité de composés organiques, l'effet de rétention ou de libération de plusieurs composés organiques (i) d'intérêt inclus dans le mélange de composés organiques peut être obtenu en  
10 appliquant à cette phase liquide ou solide une valeur de potentiel Redox prédéterminée, la rétention ou la libération des autres composés organiques également contenus dans ladite phase liquide ou solide étant sans importance.

Par exemple, lorsque le procédé de l'invention est appliqué à une  
15 phase consistant en un produit liquide alimentaire contenant un mélange complexe de composés organiques de type arôme, les qualités organoleptiques recherchées pour ledit produit liquide alimentaire peuvent être atteintes en fixant le potentiel Redox dudit produit liquide à une valeur prédéterminée pour laquelle seuls certains des composés  
20 organiques aromatiques, c'est-à-dire les composés organiques d'intérêt, sont respectivement retenus ou libérés de la première phase, étant entendu que ces composés organiques aromatiques (i) d'intérêt sélectivement retenus ou libérés de la phase liquide sont ceux qui confèrent au produit liquide alimentaire les caractéristiques ou propriétés  
25 organoleptiques qui sont recherchées.

Selon l'invention, la pluralité des composés organiques (i) inclus dans une première phase qui comprend un mélange complexe de composés organiques, y compris ladite pluralité de composés organiques (i), et qui confèrent à ladite phase les propriétés recherchées  
30 , en particulier les propriétés organoleptiques recherchées lorsque les composés organiques (i) sont de type arôme, sont donc désignés, aux fins de la présente description, composés organiques (i) « d'intérêt ».

Par « composé organique (i) d'intérêt », on entend, selon l'invention, un composé organique de faible poids moléculaire, c'est-à-dire ayant un poids moléculaire inférieur à 500. Dans la plupart des cas,  
35

un composé organique (i) d'intérêt possède un poids moléculaire inférieur à 400 et préférentiellement inférieur à 300. Du fait de son faible poids moléculaire, un composé organique (i) d'intérêt selon l'invention est dit « volatil », c'est-à-dire qu'il possède la capacité à être transféré d'une première phase vers une seconde phase, à la température ambiante comprise entre 20°C et 25°C. De préférence, un composé organique (i) d'intérêt selon l'invention appartient à la famille des composés de type arôme, qui confèrent des caractéristiques ou propriétés de flaveur, saveur ou parfum au produit. En particulier, un composé organique (i) d'intérêt appartient à la famille des composés aromatiques utilisés dans l'industrie agro-alimentaire, ou encore dans l'industrie des parfums.

Selon un premier aspect, il est avantageux d'appliquer à ladite phase liquide ou solide une valeur de potentiel Redox telle que le composé organique (i) ou la pluralité ou le mélange de composés organiques (i) d'intérêt soient retenus dans ladite phase. Un tel objectif est recherché particulièrement lorsque ladite phase consiste en une composition alimentaire liquide hydrophile, liquide hydrophobe ou solide et que l'on cherche à maintenir constantes, au cours du temps de stockage ou de conservation, les qualités organoleptiques de flaveur, de saveur ou de parfum initiales de ladite composition alimentaire.

Selon un second aspect, il est avantageux d'appliquer à ladite phase liquide ou solide une valeur de potentiel Redox telle que le composé organique (i) ou la pluralité ou le mélange de composés organiques (i) d'intérêt soient libérés de cette première phase liquide ou solide et transférés dans une seconde phase d'un type distinct de cette première phase. Un tel objectif est recherché par exemple lorsque ladite première phase liquide ou solide consiste en une composition alimentaire préparée extemporanément ou qui doit être consommée rapidement après sa fabrication, et que l'on désire provoquer la libération dans l'atmosphère des arômes susceptibles d'accroître l'appétence pour le consommateur. Cet aspect de l'invention est avantageux également lorsque la première phase consiste en milieu liquide à partir duquel on cherche à extraire des composés organiques (i) polluants.

Selon un troisième aspect, il est avantageux d'appliquer à la première phase liquide ou solide une valeur de potentiel Redox telle que certains composés organiques (i) sont libérés de la première phase tandis que d'autres composés organiques (i) également contenus initialement dans ladite première phase y sont retenus.

L'invention a pour objet de contrôle de la rétention d'un composé organique (i) ou d'une pluralité de composés organiques (i) au sein d'une phase liquide ou solide, caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide par mise en contact de ladite phase solide ou liquide avec un agent oxydant, un agent réducteur ou un agent neutre, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide déterminant le degré de rétention du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) au sein de ladite phase solide ou liquide.

Le degré de rétention du composé organique (i) ou de la pluralité de composés organiques (i) peut être déterminé par la mesure du coefficient de partage massique ( $K_i$ ) du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) entre la phase liquide ou solide, aussi désignée première phase liquide ou solide, et une seconde phase qui peut être liquide ou gazeuse.

Pour la mise en œuvre des procédés de l'invention, la détermination préalable du coefficient de partage massique  $K_i$  d'un composé organique (i) d'intérêt, entre une première et une seconde phase, et pour une série de valeurs du potentiel Redox de la première phase, permet à l'homme du métier de déterminer à l'avance le potentiel Redox à appliquer à ladite première phase pour atteindre le degré de rétention souhaité dudit composé organique (i) d'intérêt dans cette première phase. Les procédés selon l'invention rendent possible un contrôle rationnel du degré de rétention d'un ou d'une pluralité de composés organiques (i) d'intérêt- dans ladite première phase. Lorsque cette première phase consiste en un produit alimentaire, les procédés de l'invention permettent donc un contrôle rationnel, basé sur des mesures objectives, des qualités organoleptiques de ce produit alimentaire.

L'invention a aussi pour objet un procédé de contrôle de la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  d'un composé organique (i) ou

d'une pluralité de composés organiques (i) entre une première phase d'un premier type donné et une seconde phase d'un second type donné, la première et la seconde phase ayant au moins une surface commune de contact, le type de la première phase étant choisi parmi une phase  
5 liquide et une phase solide et le type de la seconde phase étant choisi parmi une phase liquide et une phase gazeuse, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction d'au moins la première phase par mise en contact de ladite première phase avec un agent oxydant, un agent  
10 réducteur ou un agent neutre, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de la première phase déterminant la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i).

Selon un aspect particulier de mise en œuvre du procédé ci-dessus, l'invention a aussi pour objet un procédé de contrôle des  
15 propriétés ou caractéristiques organoleptiques, de saveur, de flaveur ou de parfum, d'un produit consistant en une première phase liquide ou solide, ledit procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction d'au moins ledit  
20 produit constituant ladite première phase liquide ou solide avec un agent oxydant, un agent réducteur ou un agent neutre jusqu'à atteindre une valeur prédéterminée du potentiel d'oxydo-réduction dudit produit constituant ladite première phase.

Selon un premier mode de réalisation avantageux du procédé,  
25 l'agent oxydant, l'agent réducteur ou l'agent neutre est respectivement un gaz oxydant, un gaz réducteur ou un gaz neutre.

Selon un second mode de réalisation avantageux du procédé, l'agent oxydant ou l'agent réducteur est un composé organique ou minéral respectivement oxydant ou réducteur.

30 Le composé organique ou minéral se présente sous forme solide ou liquide, selon les cas. Notamment, le composé organique ou minéral, initialement solide, peut être dissous ou mis en suspension dans une sélection, notamment aqueuse ou huileuse avant son utilisation en tant qu'agent oxydant ou réducteur.

De préférence, le produit constituant ladite première phase consiste en un produit agro-alimentaire, qui se présente avantageusement sous une forme liquide.

5 De préférence, pour un produit liquide, et lorsqu'on utilise un gaz comme agent oxydant, réducteur ou neutre, on modifie le potentiel d'oxydo-réduction de ladite première phase par bullage du produit liquide constituant ladite première phase avec le gaz oxydant, le gaz réducteur ou le gaz neutre.

10 La seconde phase est de préférence une phase gazeuse, par exemple une phase gazeuse constituée du ciel gazeux en contact avec la surface de la première phase liquide ou solide.

La modification du potentiel d'oxydo-réduction de la première phase détermine la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  de chacun des composés organiques (i) d'intérêt inclus dans celle-ci et ainsi  
15 leur rétention dans la première phase ou au contraire leur transfert, au moins partiel, de la première phase vers une seconde phase, en particulier de la première phase liquide vers une seconde phase gazeuse.

Le coefficient de partage massique  $K_i$  d'un composé organique (i)  
20 est défini par la formule suivante :

$$K_i = Y_i/X_i$$

dans laquelle :

$X_i$  représente la fraction massique du composé organique (i) dans la première phase ; et

25  $Y_i$  représente la fraction massique du composé organique (i) dans la seconde phase.

Les exemples ci-après illustrent plusieurs modes de réalisation du procédé ci-dessus avec des composés organiques du type arôme, la première phase étant une phase liquide et la seconde phase étant une  
30 phase gazeuse.

Selon la valeur du potentiel Redox appliquée à la phase liquide, on observe respectivement une rétention de l'arôme dans la phase liquide, ou au contraire une libération de l'arôme de la phase liquide vers la phase gazeuse.

Il est par exemple observé que, pour un composé organique (i) du type arôme, la 2-nonanone, une modification du potentiel Redox de la phase liquide vers un potentiel Redox de valeur inférieure à la valeur initiale, en particulier vers un potentiel Redox de valeur négative, 5 provoque une rétention de ce composé dans la phase liquide, alors qu'une modification du potentiel Redox de la phase liquide vers un potentiel Redox de valeur supérieure à la valeur initiale, en particulier vers un potentiel Redox de valeur positive, provoque une libération du composé 2-nonanone.

10 On rappelle que le potentiel Redox d'un milieu correspond à la disponibilité moyenne des électrons de ce milieu. Le potentiel Redox d'une composition, en particulier une composition sous la forme d'une phase liquide, peut être mesurée par toute technique connue de l'homme du métier. L'homme du métier pourra notamment utiliser un appareil de 15 mesure Redox en utilisant une sonde commercialisée par la société Mettler reliée à un dispositif de mesure pH mètre ou voltmètre.

La valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  peut être mesurée par toute technique connue de l'homme du métier.

20 Notamment, la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  du composé organique (i) peut être mesurée à l'état statique comme cela est décrit par BAKKER et al. (1998, Journal of Agricultural and Food Chemistry, vol. 46 : 2714-2720 ou encore par CONNER et al. (1998, Journal of the Science of Food and Agriculture, vol.77 : 121-126).

25 On prépare des flacons étanches contenant la phase liquide comprenant le composé organique (i), le volume supérieur des flacons étanches étant occupé par une phase gazeuse qui est en contact avec la phase liquide. Puis, le point d'équilibre des échanges entre la phase liquide et la phase gazeuse est obtenu par incubation des flacons étanches dans des conditions de température et de pression 30 déterminées, par exemple à 1,75 bar, à la température de 30°C, pendant une durée de 1 h 30.

La quantité en poids du composant organique (i) présent respectivement dans la phase gazeuse et dans la phase liquide est ensuite mesurée, par exemple par chromatographie en phase gazeuse, 35 ce qui permet de calculer respectivement la fraction massique ( $X_i$ ) du

composé organique (i) dans la phase liquide et la fraction massique (Yi) du composé organique (i) dans la phase vapeur, les valeurs obtenues pour Xi et Yi permettant alors le calcul du coefficient de partage massique (Ki) du composé organique (i) entre les deux phases.

5 Les mesures du coefficient de partage massique Ki du composé organique (i) peuvent également être effectuées en mode statique pour d'autres types de phases, notamment par extraction pour des phases solide/gaz, et liquide/liquide, comme cela est décrit dans les exemples.

10 Selon le procédé ci-dessus, les types de la première et de la seconde phase sont choisis respectivement parmi :

- une première phase liquide hydrophile et une seconde phase gazeuse ;
- une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase gazeuse ;
- 15 - une première phase liquide hydrophile et une seconde phase liquide hydrophobe ;
- une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase liquide hydrophile ;
- une première phase solide et une seconde phase gazeuse ;

20 De manière tout à fait préférée, le procédé selon l'invention est appliqué au contrôle de la valeur du coefficient de partage massique Ki d'un composé organique (i) ou de chacun des composés d'un mélange de composés organiques (i) entre une première phase liquide, hydrophile ou hydrophobe, et une seconde phase gazeuse.

25 On entend par phase liquide « hydrophile » selon l'invention essentiellement une phase liquide aqueuse dans laquelle est dissous un composé organique (i) ou une pluralité de composés organiques (i). Des exemples illustratifs d'une phase liquide hydrophile selon l'invention incluent de l'eau contenant un ou plusieurs composés organiques (i) aromatiques, des jus de fruits, des sodas, et des produits laitiers.

30 Par phase liquide « hydrophobe », on entend selon l'invention essentiellement un liquide contenant une forte proportion d'acides gras, éventuellement estérifiés sous forme de lipides. Des exemples illustratifs d'une phase liquide hydrophobe incluent notamment des huiles

végétales ou animales, le beurre, la margarine ou la crème du lait de mammifère, en particulier de vache, de brebis, d'ânesse ou de chèvre.

Un composé organique (i) donné est distribué respectivement entre une première phase liquide hydrophile et une seconde phase liquide hydrophobe dans le cas d'émulsion eau-dans-huile. Des exemples illustratifs d'une émulsion eau-dans-huile incluent notamment les vinaigrettes et les sauces alimentaires.

Le composé organique (i) est distribué respectivement entre une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase liquide hydrophile dans le cas d'émulsions huile-dans-l'eau. Des exemples illustratifs d'une émulsion huile-dans-l'eau incluent notamment des émulsions à destination alimentaire comme la mayonnaise ou la sauce vinaigrette.

Pour l'ensemble des produits à traiter, l'utilisation d'un composé organique ou minéral ou bien d'un gaz, comme agent respectivement oxydant, réducteur ou neutre, permet d'aboutir au contrôle de la rétention du composé organique (i) visé.

Toutefois, il existe un avantage technique supplémentaire procuré par l'utilisation d'un gaz oxydant, réducteur, ou neutre pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention. Cet avantage supplémentaire réside dans la capacité des molécules de gaz d'entrer facilement en contact avec la totalité de la première phase, que cette première phase soit une phase liquide ou une phase solide.

Dans le cas d'une phase liquide, le gaz, qui peut être mis en contact avec la phase liquide par bullage, peut ainsi être mis en contact et réparti de manière homogène dans la totalité de la phase liquide. Une partie du gaz traversant la phase liquide est retenue dans la phase liquide par dissolution et provoque ainsi une modification du potentiel redox de la phase liquide.

Du fait d'une bonne répartition du gaz dans la phase liquide et du fait de la dissolution d'une partie du gaz dans ladite phase liquide, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction est homogène dans la totalité de la phase liquide et peut être aisément maintenu constant dans le temps.

De plus, un gaz peut également être utilisé afin de modifier la valeur du potentiel d'oxydo-réduction d'une première phase solide, du fait

de la capacité du gaz à s'immiscer dans les interstices d'une phase solide hétérogène et à entrer ainsi en contact avec la plus grande partie des surfaces externes et internes de la phase solide, notamment lorsque la phase solide est constituée d'une composition alimentaire poreuse, comme c'est le cas notamment des compositions alimentaires, notamment produits traiteurs, plats préparés, salades, crudités, charcuteries, pâtisseries, pâtisseries-charcutières, produits de la pâte (pâtes fraîches, pâtes à pain, viennoiseries) ou encore des fruits ou des légumes.

De manière préférée, le gaz oxydant est l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène. Avantageusement, un gaz contenant de l'oxygène a une teneur en oxygène comprise entre 1% et 50% en volume, préférentiellement entre 1% et 10% en volume et de manière tout à fait préférée entre 1% et 5% en volume.

De préférence, le gaz réducteur est l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène. Avantageusement, un gaz contenant de l'hydrogène a une teneur en hydrogène comprise entre 0,1% et 20% en volume, préférentiellement entre 1% et 5% en volume et de manière tout à fait préférée le pourcentage en volume d'hydrogène n'excédera pas 4%.

De préférence, le gaz neutre est choisi parmi le dioxyde de carbone, l'azote, l'hélium ou un gaz contenant du dioxyde de carbone, protoxyde d'azote, de l'azote ou de l'hélium, ainsi que leurs mélanges.

La proportion de gaz neutre dans la phase gazeuse n'est pas déterminante, du fait que le gaz neutre ne modifie pas le potentiel Redox de départ. Plusieurs gaz neutres peuvent être utilisés en mélange, dans des proportions variées, en fonction de l'application qui est envisagée.

De préférence, lorsque l'agent oxydant est un composé organique ou minéral oxydant, celui-ci est choisi parmi des molécules telles que le fer, le cuivre, le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) et le ferricyanure de potassium.

De préférence, lorsque l'agent réducteur est un composé organique ou minéral solide réducteur, celui-ci est choisi parmi les molécules d'origine naturelle ou synthétique qualifiées de réductrices ou de molécules possédant des propriétés anti-oxydantes, telles que le

glutathion, la cystéine, le mercaptoéthanol, le dithiothréitol, l'acide ascorbique ou le tocophérol.

Les résultats des exemples illustrent des mises en œuvre du procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique (i) pour une diversité de premières phases liquides de compositions distinctes et pour une pluralité de composés organiques (i) du type arôme.

Ainsi, un contrôle de la rétention d'un composé organique du type arôme a été obtenu pour une diversité de premières phases liquides, respectivement une solution aqueuse ajustée à différentes valeurs de pH, une solution aqueuse contenant une protéine et deux premières phases liquides complexes, respectivement du lait écrémé ou du lait entier.

Les résultats montrent que le coefficient de partage  $K_i$  obtenu en abaissant la valeur du potentiel d'oxydo-réduction par mise en contact de la première phase liquide avec un gaz contenant 100% d'hydrogène illustrent qu'un niveau négatif de potentiel redox favorise la rétention de la 2-nonanone dans la phase liquide.

Au contraire, l'augmentation de la valeur du potentiel redox par mise en contact de la phase liquide aqueuse avec un gaz contenant 100% d'oxygène ou avec un gaz contenant 21% d'oxygène, en l'occurrence de l'air, illustre qu'une valeur positive du potentiel redox favorise la libération ou le transfert de la 2-nonanone vers la seconde phase gazeuse. Les mêmes résultats sont observés lorsqu'on met en contact la première phase liquide avec un gaz contenant 100% d'azote, qui ne modifie pas la valeur du potentiel redox initiale.

Les résultats montrent aussi que l'augmentation de la valeur du potentiel redox par addition, dans la phase liquide aqueuse, d'un composé organique oxydant, comme le ferricyanure de potassium, favorise la libération ou le transfert de la 2-nonanone vers la seconde phase gazeuse.

Au contraire, la réduction de la valeur du potentiel redox par addition, dans la phase liquide aqueuse, d'un composé organique réducteur, comme le dithiothréitol (DTT), favorise la rétention de la 2-nonanone dans la phase liquide.

On observe aussi qu'une augmentation de la valeur du pH de la première phase liquide induit une augmentation de la rétention d'un composé organique (i) donné, ce qui était attendu car un haut pH réduit la valeur du potentiel d'oxydoréduction de la solution.

5 Un pH « haut » est un pH ayant une valeur supérieure à 7. Un pH « bas » est un pH ayant une valeur inférieure à 7.

Avantageusement, un potentiel Redox bas, selon l'invention, est un potentiel Redox dont la valeur est comprise entre -100 mV et -500 mV, de préférence entre -100 mV et -400 mV et de manière tout à fait  
10 préférée entre -100 mV et -350 mV.

Avantageusement, un potentiel Redox haut, selon l'invention, est un potentiel Redox dont la valeur est comprise entre +100 mV et +900 mV, de préférence entre +200 mV et +800 mV, et de manière tout à fait préférée entre +200 mV et +700 mV.

15 Un potentiel Redox neutre selon l'invention est un potentiel Redox dont la valeur est comprise entre -99 mV et +99 mV.

De manière générale, en utilisant plusieurs composés organiques distincts de type arôme, on observe un accroissement de la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  dudit composé organique lorsque l'on  
20 abaisse la valeur du potentiel redox, comme par exemple avec le composé 2-nonanone ou le composé isothiocyanate d'allyle (AITC), qui est un composé soufré.

Pour d'autres composés organiques du type arôme, comme le diacétyle, qui est une dicétone, ou pour l'hexanoate d'éthyle, qui est un  
25 ester, une diminution du potentiel redox de la première phase liquide induit respectivement :

- pour le diacétyle, une augmentation du coefficient de partage massique  $K_i$  (libération du diacétyle dans la seconde phase gazeuse)
- pour l'hexanoate d'éthyle, une absence de modification significative  
30 de la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$ .

Lorsque la première phase liquide constitue un milieu complexe comme le lait écrémé, et en utilisant la 2-nonanone, on observe, à pH 4,6, une réduction de la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  à  
35 bas potentiel redox, ce qui correspond à un effet rétenteur de la 2-nonanone dans la première phase liquide constituée du lait écrémé.

Ces résultats confirment l'intérêt d'utiliser le procédé de contrôle de la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  d'un composé organique (i) ou d'une pluralité ou mélange de composés organiques (i) tel que défini ci-dessus pour préserver les qualités organoleptiques et les propriétés aromatiques ou la flaveur de compositions alimentaires. Notamment, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre pour modifier la volatilité de divers composés d'arômes contenus dans les compositions alimentaires, liquides ou solides.

En particulier, le procédé selon l'invention peut constituer une étape particulière dans la transformation des produits agroalimentaires de base pour lesquels une perte d'arôme est observée et conduit à une dénaturation du goût ou de la flaveur du produit. Le procédé selon l'invention est tout particulièrement applicable en tant qu'étape particulière dans des procédés de transformation de produits agroalimentaires de base impliquant également des étapes de cuisson, de chauffage, de malaxage, de conservation à température ambiante ( $20^{\circ}\text{C}$ - $25^{\circ}\text{C}$ ) ou élevée ( $> 30^{\circ}\text{C}$ ) ou encore de modification chimique de l'aliment, notamment par acidification, ajout de sel etc.

Le procédé selon l'invention s'avère tout particulièrement utile dans la fabrication des produits allégés ou formulés ayant une teneur réduite ou nulle en matière grasse et dans lesquels, par définition, la matière grasse ne peut plus exercer son rôle de rétenteur d'arômes.

En particulier, la mise en œuvre du procédé selon l'invention pour la fabrication de produits à teneur réduite ou nulle en matière grasse est susceptible de renforcer la rétention d'arôme déjà réalisée par les divers adjuvants protéiques ou polysaccharidiques présents dans ces compositions.

Le procédé selon l'invention est également d'une grande utilité et est aisé à réaliser dans les procédés de fabrication de compositions alimentaires incluant une étape d'introduction d'un gaz dans le produit en préparation, comme par exemple dans la fabrication des sorbets, des boissons gazeuses, ou des crèmes glacées.

Comme on l'aura compris à la lumière de la description du procédé de l'invention ci-dessus, ledit procédé permet de contrôler simultanément le degré de rétention, et donc la valeur du coefficient de

partage massique  $K_{i1}$ ,  $K_{i2}$ , ..., et  $K_{in}$  respectivement de chacun des composés organiques ( $i_1$ ), ( $i_2$ ),...( $i_n$ ) contenus dans la première phase liquide ou solide, en particulier d'une composition alimentaire liquide ou solide.

- 5            Afin de préserver les propriétés organoleptiques ou aromatiques de compositions alimentaires liquides ou solides qui sont conférées par l'association qualitative et quantitative complexe d'arômes contenus dans ces dernières.

10           En particulier, le procédé selon l'invention est caractérisé en ce que le composé organique (i) est un arôme, et préférentiellement un arôme choisi parmi la 2-nonanone, le diacétyl, l'isothiocyanate d'allyle, l'oct-1-en-3-ol, l'hexanoate d'éthyle, le benzaldéhyde, l'hexanal, le carvéol, le citral, le limonène, l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène ou un mélange de ceux-ci.

15           L'invention a également pour objet un procédé pour conserver les propriétés aromatiques d'une composition alimentaire, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (i) de modification du potentiel d'oxydo-réduction de ladite composition alimentaire par addition d'un agent oxydant, d'un agent réducteur ou d'un agent neutre.

20           Comme indiqué précédemment, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction finale, est déterminée à l'avance par l'homme du métier, en fonction du degré de rétention de l'arôme ou de la pluralité d'arôme qui est désirée, ledit degré de rotation de chaque arôme ayant été lui-même pré-établi par la mesure du coefficient de partage massique de chaque

25           arôme, pour une série de valeur de potentiel redox.

              Comme défini précédemment, l'agent utilisé peut être un gaz ou un composé solide organique ou minéral.

              Les compositions alimentaires dont les propriétés aromatiques sont conservées grâce aux procédés de l'invention sont très diverses .

30           Elles incluent non seulement les différentes compositions alimentaires citées ci-dessus, telles que les eaux minérales, les jus de fruits, les sodas, les pâtes de boulangerie, les sorbets ou les crèmes glacées, mais également des compositions alimentaires comme les produits laitiers (laits aromatisés empresurisés, mousse, crème dessert).

Par exemple, pour le traitement d'une composition alimentaire liquide ou semi-liquide par le procédé de l'invention, telles qu'une eau minérale aromatisée, un soda, une composition lactée, un jus de fruit, un sorbet ou une crème glacée, une étape du procédé de fabrication  
5 préalable au conditionnement final (en bouteille, en brique, etc.) comprendra une mise en contact de la composition liquide avec un gaz, de préférence un gaz réducteur tel que l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène, de préférence par bullage du gaz dans la composition liquide, par exemple pendant une durée comprise entre 5 secondes et 10  
10 minutes, avantageusement entre 10 secondes et 5 minutes et préférentiellement entre 30 secondes et 2 minutes, afin d'amener le potentiel Redox de la solution à une valeur telle que les coefficients de partage massiques respectifs  $K_{i1}$ ,  $k_{i2}$ ,  $K_{in}$  de chacun des composés organiques aromatiques (i1), (i2), (in) contenus dans ladite composition  
15 alimentaire liquide tendent vers une valeur pour laquelle, globalement, lesdits composés organiques (i1), (i2), ..., (in) soient majoritairement retenus dans la phase liquide, avant leur conditionnement dans un emballage alimentaire hermétique à l'air.

Avantageusement, le potentiel Redox de la composition  
20 alimentaire liquide traitée selon le procédé de l'invention est un potentiel Redox bas, compris entre  $-100$  mV et  $-500$  mV.

De même, le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre en tant qu'étape particulière du procédé de fabrication d'une composition alimentaire solide telle que des produits de boucherie (viande,  
25 notamment viande hachée, charcuterie), de poissonnerie (poissons, crustacés) ou des produits de boulangerie ou de pâtisserie (pains, gâteaux), en particulier tout produit alimentaire solide emballés dans un conditionnement final hermétique à l'air. Une telle étape constituée par le procédé de l'invention comprendra une mise en contact de la  
30 composition alimentaire solide avec un gaz, de préférence un gaz réducteur tel que l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène, de manière à ce que le gaz entre en contact avec la plus grande surface possible de ladite composition solide, afin d'amener le potentiel Redox de la solution à une valeur telle que les coefficients de partage  
35 massiques respectifs  $K_{i1}$ ,  $k_{i2}$ , ...,  $K_{in}$  de chacun des composés

organiques aromatiques (i1), (i2), ..., (in) contenus dans ladite composition alimentaire solide tendent vers une valeur pour laquelle, globalement, lesdits composés organiques (i1), (i2), ..., (in) soient majoritairement retenus dans la phase solide, avant leur conditionnement

5 dans un emballage alimentaire hermétique à l'air. Par exemple, le gaz peut être introduit dans une chambre réfrigérée dans laquelle sont entreposés les compositions alimentaires à traiter ou encore le gaz peut être introduit directement dans l'emballage constituant le conditionnement final du produit, par exemple une enveloppe, une

10 barquette, une poche ou un film, éventuellement thermosoudable couramment disponibles dans le commerce, par exemple du type présentant une perméabilité inférieure à  $100 \text{ cm}^3 \text{ d'oxygène/m}^2/24\text{h}$ , de préférence inférieure à  $10 \text{ cm}^3 \text{ d'oxygène/m}^2/24\text{h}$ . On peut introduire le gaz, préférentiellement le gaz réducteur, dans le conditionnement du ou

15 des produit(s) alimentaires solides, par exemple selon les méthodes classiques de conditionnement sous atmosphère modifiée telles que la méthode « vide et gaz », par mise sous vide de la composition alimentaire conditionnée suivie de l'injection du gaz, ce qui permet la mise en place d'un « ciel gazeux » au dessus du produit solide.

20 Avantageusement, le volume du « ciel gazeux » est tel qu'il permet de maintenir le produit conditionné en contact avec une quantité de gaz, de préférence de gaz réducteur, suffisante pour maintenir sensiblement constant le potentiel Redox de la composition, et donc les coefficients de partage massiques respectifs  $K_{i1}$ ,  $K_{i2}$ , ...,  $K_{in}$  des composés organiques

25 aromatiques (i1), (i2), ..., (in) contenus dans la composition alimentaire solide, afin de préserver les qualités organoleptiques des produits solides ainsi conditionnés, au moins jusqu'à la date limite de conservation.

En outre, comme cela a déjà été mentionné, le procédé de contrôle du degré de rétention, et donc de la valeur du coefficient de

30 partage massique  $K_i$  d'un composé organique (i) ou d'une pluralité ou mélange de composés organiques (i) est applicable également dans des procédés où l'on recherche un transfert sélectif d'un ou plusieurs composés organiques à partir d'une première phase vers une seconde phase, par exemple d'une première phase liquide vers une seconde

35 phase liquide ou gazeuse, tels que les divers procédés d'extraction de

molécules, qui sont couramment mis en œuvre, notamment dans le cadre de procédés de dépollution d'effluents liquides.

En particulier, le procédé de contrôle selon l'invention peut être avantageusement mis en œuvre dans des procédés d'extraction à froid, par exemple des procédés d'extraction utilisant l'hexane ou le décane en tant que solvant d'extraction. La mise en contact d'une première phase liquide aqueuse contenant le ou les composés à extraire avec l'agent oxydant, l'agent réducteur ou l'agent neutre permettra de contrôler la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  du ou des composés à extraire, favorisant leur transfert de la première phase liquide aqueuse vers la seconde phase liquide constituée par le solvant d'extraction, par exemple l'hexane ou le décane.

Ainsi, un autre objet de l'invention consiste en l'application du procédé de contrôle de la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$  d'un composé organique (i) à l'extraction de composés organiques contenus dans un produit de départ.

La présente invention est en outre illustrée, sans pour autant être limitée, par les figures et les exemples qui suivent.

## 20 **FIGURES**

La figure 1 illustre la valeur du coefficient de partage massique  $K_i$ , visualisé en ordonnée sur la figure par la valeur de surface intégrée du pic de signal obtenu avec la mesure de tête (head-space). En abscisse sont représentées les valeurs de potentiel redox, exprimées en millivolts. Le composé organique testé est la 2-nonanone ; respectivement à pH 2 (losange plein) et à pH 7,5 (carré plein).

La figure 2 illustre les résultats obtenus avec la 2-nonane dans une solution aqueuse contenant de la  $\beta$ -lactoglobuline à 3% en poids de la solution, respectivement à pH 2 (triangle plein) et à pH 7,5 (cercle plein). En ordonnées, la surface intégrée du pic de tête (head-space) exprimée en milliers. En abscisse, la valeur du potentiel redox de la solution aqueuse, exprimée en millivolt.

La figure 3 illustre les résultats obtenus avec l'isothiocyanate d'allyle dans une solution aqueuse à pH 2 (losange plein) et à pH 7,5 (carré plein) ou dans une solution aqueuse contenant 3% en poids de  $\beta$ -

lactoglobuline, respectivement à pH 2 (triangle plein) et à pH 7,5 (cercle plein). En ordonnées, la surface intégrée du pic de tête (head-space), exprimée en milliers. En abscisse, valeur du potentiel redox, exprimée en millivolts.

5 Les figures 4 et 5 illustrent les résultats obtenus respectivement avec le diacétyl et l'hexanoate d'éthyle, dans les mêmes conditions opératoires que sur la figure 3 pour l'isothiocyanate d'allyle.

10 La figure 6 illustre les résultats obtenus avec la 2-nonanone, respectivement dans l'eau à pH 7,5 (carré noir) ou à pH 7 (carré vide) ou encore dans de l'eau contenant 3% en poids de  $\beta$ -lactoglobuline respectivement à pH 7,5 (cercle plein) et à pH 7 (cercle vide).

15 La figure 7 illustre les résultats obtenus avec la 2-nonanone dans une première phase liquide consistant en du lait écrémé respectivement à pH 6,7 (losange plein) ou à pH 4,6 (triangle plein) ou encore avec du lait entier respectivement à pH 6,8 (carré vide) ou avec du lait entier (carré plein).

20 La figure 8 illustre les résultats d'une mesure du potentiel Redox d'une solution aqueuse de 2-nonanone à l'état statique (mesure « Headspace ») avec des flacons non pressurisés (losanges) ou des flacons pressurisés avec de l'hydrogène (carrés).

25 La figure 9 illustre les résultats d'une mesure de degré de rétention de la 2-nonanone entre une phase aqueuse (eau) et une phase liquide organique (dichlorométhane) avec des flacons non pressurisés (losanges) ou des flacons pressurisés avec de l'hydrogène (carrés).

30 La figure 10 illustre les résultats d'une mesure du degré de rétention de la 2-nonanone dans une phase aqueuse (eau) (i) en présence d'un composé organique réducteur, le dithiothreitol (DTT) et (ii) en présence d'un composé minéral oxydant, le ferricyanure de potassium. La figure 10 présente aussi les résultats comparatifs obtenus avec l'hydrogène (H<sub>2</sub>) et l'hélium (He).

**EXEMPLES****A. MATERIELS ET METHODES DES EXEMPLES 1 à 11.**

- 5 L'étude du contrôle du coefficient de partage massique  $K_i$  d'un composé organique (i) entre deux phases, respectivement une première phase liquide et une seconde phase vapeur, en fonction de la valeur du potentiel Redox inclut la quantification du composé organique (i) dans la phase vapeur à l'équilibre, par la technique de headspace statique. Dans  
10 les exemples, le procédé de l'invention est illustré avec des composés organiques (i) de type arôme.

- La technique de headspace statique consiste à analyser les vapeurs en équilibre au-dessus d'une solution placée dans une atmosphère confinée à une température donnée. L'analyse des vapeurs  
15 en chromatographie en phase gazeuse (CPG) donne la concentration en composés volatils de l'espace de tête (« head space »).

***1. Préparation des solutions***

- La pureté des arômes a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) et évaluée à 95 % ou plus.  
20

Différents arômes de différentes classes chimiques ont été testés : il s'agit de la 2-nonanone, du diacétyle, de l'isothiocyanate d'allyle, de l'oct-1-en-3-ol, de l'hexanoate d'éthyle, du benzaldéhyde, de l'hexenal, du carvéol, et du mélange citral, limonène,  $\alpha$ -pinène,  $\beta$ -pinène.

- 25 Les solutions d'arômes sont préparées dans une solution de NaCl 50 mM dont le pH a été ajusté à pH 3 avec HCl (1 N) ou à pH 7.5 avec NaOH (1 N).

- Par ailleurs, des essais ont aussi été effectués en présence d'une protéine du lactosérum, la  $\beta$ -lactoglobuline, dispersée (3 %) dans une  
30 solution de NaCl 50 mM pH 3 ou pH 7.5, ou dans du lait entier ou écrémé.

Les différentes solutions (100 mL) sont placés dans des flacons Schott de 250 mL.

## **2. Modification du redox**

Le redox est modifié par bullage d'un gaz (hydrogène, azote, hélium, ou oxygène) à raison d'un débit de  $20 \text{ mL.min}^{-1}$  pendant un  
5 temps déterminé au préalable (8 min). La mesure du redox s'effectue après l'étape de bullage du gaz à l'aide d'une électrode de mesure du redox reliée à un pH mètre-voltamètre. Les solutions ainsi préparées sont réparties à raison de 10 mL dans des flacons bruns de 40 mL (Supelco, France) fermés par des bouchons à vannes Mininert  
10 (Supelco). Les différents flacons sont pressurisés avec le gaz ayant servi à la modification du redox pendant 1 min 20 avec un débit de  $260 \text{ mL.min}^{-1}$ .

Un témoin est réalisé en présence d'air : l'étape de bullage n'est pas effectuée, seule la pressurisation a lieu, dans les mêmes conditions  
15 que pour les autres gaz.

Les flacons sont alors mis à l'équilibre dans un bain-marie à  $30^\circ\text{C}$  pendant 1h30. Au minimum, 3 flacons bruns sont préparés pour chaque gaz : un flacon servant à une seule injection.

## **3. Analyse de la phase vapeur**

A l'équilibre, 1 mL de phase vapeur est prélevé à l'aide d'une seringue à gaz de 1 mL (SGE) puis injecté dans un chromatographe en phase gazeuse (CPG) muni d'une colonne DB-WAX (J&W Scientific, diamètre 0,32 mm, longueur 30 m, épaisseur de phase  $0,5 \mu\text{m}$ ) et d'un  
25 détecteur à ionisation de flamme. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont respectivement de  $250^\circ\text{C}$  et  $260^\circ\text{C}$ . La vitesse du gaz vecteur (hydrogène) à  $143^\circ\text{C}$  est de  $37 \text{ cm.s}^{-1}$ . L'acquisition du signal est réalisée avec un logiciel d'acquisition et de traitements des chromatogrammes développé au laboratoire.

Ainsi, la quantité d'arôme présente dans la phase vapeur est  
30 déterminée pour chaque gaz.

## **4. Evaluation des pertes lors du bullage**

Les pertes d'arômes lors du bullage ont été évaluées par  
35 piégeage sur polymère absorbant (Tenax) de l'effluent gazeux en sortie

de flacon, et par extraction de la phase liquide avec du pentane. On procède ainsi pour tous les gaz utilisés.

Le test de perte s'effectue sur une solution de 2-nonanone (50 ppm) dans NaCl (50 mM, pH 7.5). 50 ml de solution de 2-nonanone.

5 On fait buller le gaz pendant le même temps (8 min) et au même débit 20 mL.min<sup>-1</sup> dans le flacon, puis on piège sur Tenax l'effluent gaz à la sortie du flacon. Ce piège Tenax est ensuite désorbé sur un appareil TCT Chrompak couplé un chromatographe HP muni d'un détecteur FID.

10 La quantité d'arôme piégée sur Tenax est déterminée par comparaison avec une courbe de calibration externe. Cette courbe de calibration est obtenue comme décrit ci-après : on dépose 1 µl de solution de 2-nonanone dans du pentane dans le coton de verre de la partie supérieure du tube Tenax, puis le tube Tenax est désorbé dans les mêmes conditions que pour l'analyse. Différentes concentrations ont été

15 testées.

La quantité d'arôme restant dans la phase liquide est déterminée par extraction de la solution d'arôme (5 mL) par du pentane (5mL). Un µl de la phase organique est injecté en split/splitless en CPG. Par

20 comparaison avec une calibration externe, obtenue par injection de 1 µl de solution de 2-nonanone dans le pentane.

##### ***5. Etude de la stabilité des arômes au cours du temps, en fonction du redox***

25 La stabilité des arômes au cours du temps (2 mois), en fonction du redox est étudiée pour différents arômes seuls en solution dans NaCl 50 mM, pH 7.5, et en mélange (limonène, citral, α-pinène, β-pinène) dans un tampon citrate / acide citrique 55 mM, pH 3,44, pour être proche d'un produit réel, le jus d'orange. Le protocole utilisé pour modifier le

30 redox est identique à celui décrit au paragraphe 2. Toutefois, les solutions et tout le matériel utilisés sont stérilisés à l'autoclave (20 min à 121°C). De plus, les gaz utilisés (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, air) pour le bullage et la pressurisation sont passés sur filtre stérile de 0,2 µm.

Pour chaque temps et pour chaque gaz, 3 flacons sont préparés.

35 Au temps donné, les flacons sont mis à l'équilibre pendant 1h30 au bain-marie à 30°C puis 1 mL de phase vapeur est prélevé et injecté

en CPG (cf paragraphe 3). Le redox est ensuite mesuré. La phase liquide des flacons correspondant au même gaz est rassemblée, et extraite 2 fois avec du dichlorométhane (3 mL). La phase organique (extrait) est séchée sur sulfate de sodium. Un  $\mu\text{L}$  d'extrait est alors  
5 injecté en CPG, afin de déterminer la quantité d'arôme présente dans la phase liquide.

#### **6. Mesure de la pression au sein des flacons.**

La pression au sein des flacons est mesurée à l'aide d'un capteur  
10 de pression électronique de marque Digitron, modèle 2000-83.

Le protocole utilisé est le suivant :

Pour l'hydrogène et l'azote, on fait barboter le gaz (hydrogène ou azote) dans 150 ml d'eau milliQ pendant 8 min à un débit de  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .  
10 ml de l'eau Milli-Q ainsi conditionnée sont répartis dans 10 flacons  
15 bruns, les flacons sont fermés par des vannes mininert. Les flacons sont ensuite pressurisés avec le gaz correspondant (hydrogène, azote, air) pendant 1 min 20 avec un débit de  $260 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Les flacons ainsi préparés sont laissés pendant 1 h à température ambiante.

20 La mesure de la pression est ensuite effectuée en piquant une aiguille dans le septum de la vanne mininert. Cette aiguille est reliée au capteur de pression avec un tuyau. La lecture de la pression s'effectue directement sur le capteur. Cette pression est exprimée en mBar.

## **25 B. RESULTATS**

### **EXEMPLE 1 – Etude des pertes en arôme lors du bullage**

Quel que soit le gaz utilisé, les pertes sont faibles ( $< 3 \%$ ). On peut remarquer que :

- 30
- pour l'hydrogène, les pertes sont de  $0.3 \%$ ,
  - pour l'azote, les pertes sont de  $2 \%$ ,
  - pour l'hélium, les pertes sont de  $0.5 \%$ ,
  - pour l'oxygène, les pertes sont de  $2.3 \%$ .

Les très faibles pertes en arômes observées montrent que ces pertes ne sont pas dues à la valeur du potentiel Redox. En conséquence, la mise en contact de la phase liquide à traiter avec le gaz, par bullage, n'entraîne pas de perte significative en composés organiques (i) du type arôme.

**EXEMPLE 2 :**

On fait barboter, pendant une période précise dans une solution aqueuse ajustée à pH 7,5 et contenant un arôme : la 2-nonanone, différents gaz destinés à moduler le redox du milieu : azote, hydrogène et oxygène. Il est vérifié que le barbotage ne modifie pas la concentration en arôme de la solution aqueuse avant les mesures headspace. En présence d'azote et d'oxygène, le redox du milieu est ajusté autour de + 500 mV, en présence d'hydrogène, le redox est ajusté à - 320 mV. Les expériences sont répétées 3 fois. Les résultats (figure 1) montrent, après mesure headspace, une modification de la libération de l'arôme du milieu de l'ordre de - 30% à redox bas.

**EXEMPLE 3 :**

On réalise l'expérience de l'exemple 2 mais en milieu acide : les résultats (figure 1) montrent une modification de la libération d'arômes à redox bas de - 20%.

**EXEMPLE 4 :**

On réalise les expériences des exemples 2 et 3 en présence d'une protéine dans la solution aqueuse, la  $\beta$ -lactoglobuline à 3% : les résultats ne montrent pas de différence de rétention en fonction du redox (figure 2).

**EXEMPLE 5 :**

On réalise les expériences des exemples 2, 3, 4 avec différentes molécules d'arômes : AITC (composé soufré), diacétyle (dicétone), hexanoate d'éthyle (ester). Les résultats (figures 3, 4, 5) montrent un effet exhausteur sur le diacétyle (+ 20%) et un effet rétenteur sur l'AITC (-30%). Il n'y a pas d'effet sur l'ester.

**EXEMPLE 6 :**

On réalise l'expérience de l'exemple 2 avec le gaz hélium (proche de l'hydrogène). Le redox est ajusté à + 400 mV. Il n'y a pas de différence significative dans les résultats de rétention de la 2-nonanone au sein de la phase liquide, par rapport aux résultats observés.

**EXEMPLE 7 :**

On réalise l'expérience de l'exemple 2 dans du lait écrémé. Les résultats (figure 7) montrent un effet rétenteur à redox bas (-20%) et pas d'effet à redox élevé.

**EXEMPLE 8**

On réalise l'expérience de l'exemple 2 avec du lait entier. Les résultats (figure 7) ne montrent pas d'effet du redox sur la libération d'arômes.

**EXEMPLE 9**

On réalise l'expérience de l'exemple 2 mais en maintenant ou non l'atmosphère du flacon dans des conditions redox identiques à celles de la phase liquide. Les résultats de la figure 8 montrent un effet rétenteur à redox bas et sous atmosphère réductrice (hydrogène – flacon pressurisé). L'effet s'inverse quand l'atmosphère est neutre ou oxydante et que le redox remonte (flèche – hydrogène flacon non pressurisé).

**EXEMPLE 10**

On réalise l'expérience de l'exemple 2 mais dans un mélange eau (phase aqueuse)/dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , phase organique). Les résultats de la figure 9 montrent que, à redox bas, la 2-nonanone est mieux retenue dans la phase aqueuse et est donc moins extraite par la phase organique.

**EXEMPLE 11****1. Préparation du milieu réducteur**

Le milieu réducteur est obtenu par ajout de DTT(1,4-dithiothreitol).  
5 L'eau ultrapure utilisée pour la préparation des solutions est dégazée avec un fort débit de gaz pendant 1h. La solution de 2-nonanone (50 ppm) est préparée par ajout de cet arôme dans l'eau dégazée ; le volume de solution a été choisi de telle façon qu'un minimum d'air existe entre le bouchon et la solution. La solution ainsi préparée est agitée pour  
10 homogénéisation pendant 30 min.

A une fraction aliquote de cette solution, du DTT ( $10\text{g.l}^{-1}$ ) est ajouté, puis cette solution est agitée pendant 30 min.

Afin d'éviter le phénomène de dilution, un autre protocole a été utilisé : à l'eau dégazée, est ajouté du DTT ( $10\text{g.l}^{-1}$ ), puis l'arôme est  
15 ensuite ajouté.

Les solutions ainsi préparées sont réparties à raison de 10 mL dans des flacons bruns de 40 mL (Supelco, France) fermés par des vannes Mininert (Supelco). Les flacons sont pressurisés à l'azote pendant 1 min avec un débit de  $260\text{ mL.min}^{-1}$ . La surpression est ensuite  
20 évacuée. Les flacons sont alors mis à l'équilibre pendant 1h30 au bain-marie à  $30^{\circ}\text{C}$ . Pour chacune des conditions, 4 répétitions sont effectuées.

**2. Préparation du milieu oxydant**

25 Le milieu oxydant est obtenu par ajout de ferricyanure de potassium.

Deux solutions d'arôme sont préparées : pour la solution 1, la 2-nonanone est solubilisée dans l'eau puis la solution est agitée pendant 30 min ; pour la solution 2, le ferricyanide de potassium est dissous dans  
30 l'eau, puis la 2-nonanone est alors ajoutée. Cette solution est ensuite agitée pendant 30 min.

Les solutions ainsi préparées sont réparties à raison de 10 mL dans des flacons bruns de 40 mL (Supelco, France) fermés par des vannes Mininert (Supelco).

5 Les flacons sont alors mis à l'équilibre pendant 1h30 au bain-marie à 30°C. Pour chacune des conditions, 4 répétitions sont effectuées.

### **Résultats**

On réalise l'expérience de modification du redox par ajout de molécules. Les résultats sont représentés sur la figure 10.

10 La figure 10 montre que les résultats obtenus avec les molécules vont dans le même sens que ceux obtenus avec les gaz, c'est à dire en milieu réducteur, il y a moins de libération de la 2-nonanone dans la phase vapeur qu'en milieu oxydant.

### **REVENDICATIONS**

1. Procédé de contrôle de la rétention d'un composé organique (i) ou d'une pluralité de composés organiques (i) au sein d'une phase liquide ou solide, caractérisé en ce qu'il comprend une étape dans laquelle on modifie le potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide par mise en contact de ladite phase solide ou liquide avec un agent oxydant, un agent réducteur ou un agent neutre, la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de ladite phase solide ou liquide déterminant le degré de rétention du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) au sein de ladite phase solide ou liquide.
2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel la phase liquide ou solide constitue une première phase qui possède au moins une surface commune de contact avec une seconde phase, la seconde phase étant une phase gazeuse ou une phase liquide, ledit procédé étant caractérisé en ce que la valeur du potentiel d'oxydo-réduction de ladite première phase liquide ou solide détermine la valeur du coefficient de partage massique (K<sub>I</sub>) du composé organique (i) ou de chacun des composés organiques (i) entre ladite première phase et ladite seconde phase.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les types de la première et de la seconde phase, sont choisis respectivement parmi :
  - une première phase liquide hydrophile et une seconde phase gazeuse ;
  - une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase gazeuse ;
  - une première phase liquide hydrophile et une seconde phase liquide hydrophobe ;
  - une première phase liquide hydrophobe et une seconde phase liquide hydrophile ; et
  - une première phase solide et une seconde phase gazeuse.

4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent oxydant, l'agent réducteur ou l'agent neutre est respectivement un gaz oxydant, un gaz réducteur ou un gaz neutre.
- 5 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le gaz oxydant est l'oxygène ou un gaz contenant de l'oxygène.
6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le gaz réducteur est l'hydrogène ou un gaz contenant de l'hydrogène.
- 10 7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le gaz neutre est le dioxyde de carbone, l'azote, l'hélium, le protoxyde d'azote ou un gaz contenant du dioxyde de carbone, de l'azote ou de l'hélium ou du protoxyde d'azote, ainsi que leurs mélanges.
- 15 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'agent oxydant, l'agent réducteur ou l'agent neutre est un composé solide organique ou minéral respectivement oxydant ou réducteur.
- 20 9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé solide oxydant est choisi parmi des molécules telles que le fer, le cuivre, le peroxyde d'hydrogène ou le ferricyanure de potassium.
- 25 10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé solide réducteur est choisi parmi des molécules d'origine naturelle ou synthétique réductrices ou anti-oxydantes telles que le glutathion, la cystéine, le mercaptoéthanol, le dithiothréitol, l'acide ascorbique, le tocophérol.
- 30 11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que le composé organique (i) est un arôme.
12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que l'arôme est choisi parmi la 2-nonanone, le diacétyle, l'isothiocyanate d'allyle, l'oct-1-

en-3-ol, l'hexanoate d'éthyle, le benzaldéhyde, l'hexanal, le carvéol, le citral, le limonène, l' $\alpha$ -pinène, le  $\beta$ -pinène ou un mélange de ceux-ci.

5 13. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 12 à la conservation des propriétés aromatiques d'une composition alimentaire.

14. Application selon la revendication 13, caractérisée en ce que la composition alimentaire est une composition alimentaire solide.

10 15. Application selon la revendication 13, caractérisée en ce que la composition alimentaire est une composition alimentaire liquide.

15 16. Procédé pour conserver les propriétés aromatiques d'une composition alimentaire, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (i) de modification du potentiel d'oxydo-réduction de ladite composition alimentaire par addition d'un agent oxydant, d'un agent réducteur ou d'un agent neutre.

20 17. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 10 à l'extraction de composés organiques contenus dans un produit de départ.

1/10

◆ Eau pH 2 ■ Eau pH 7,5

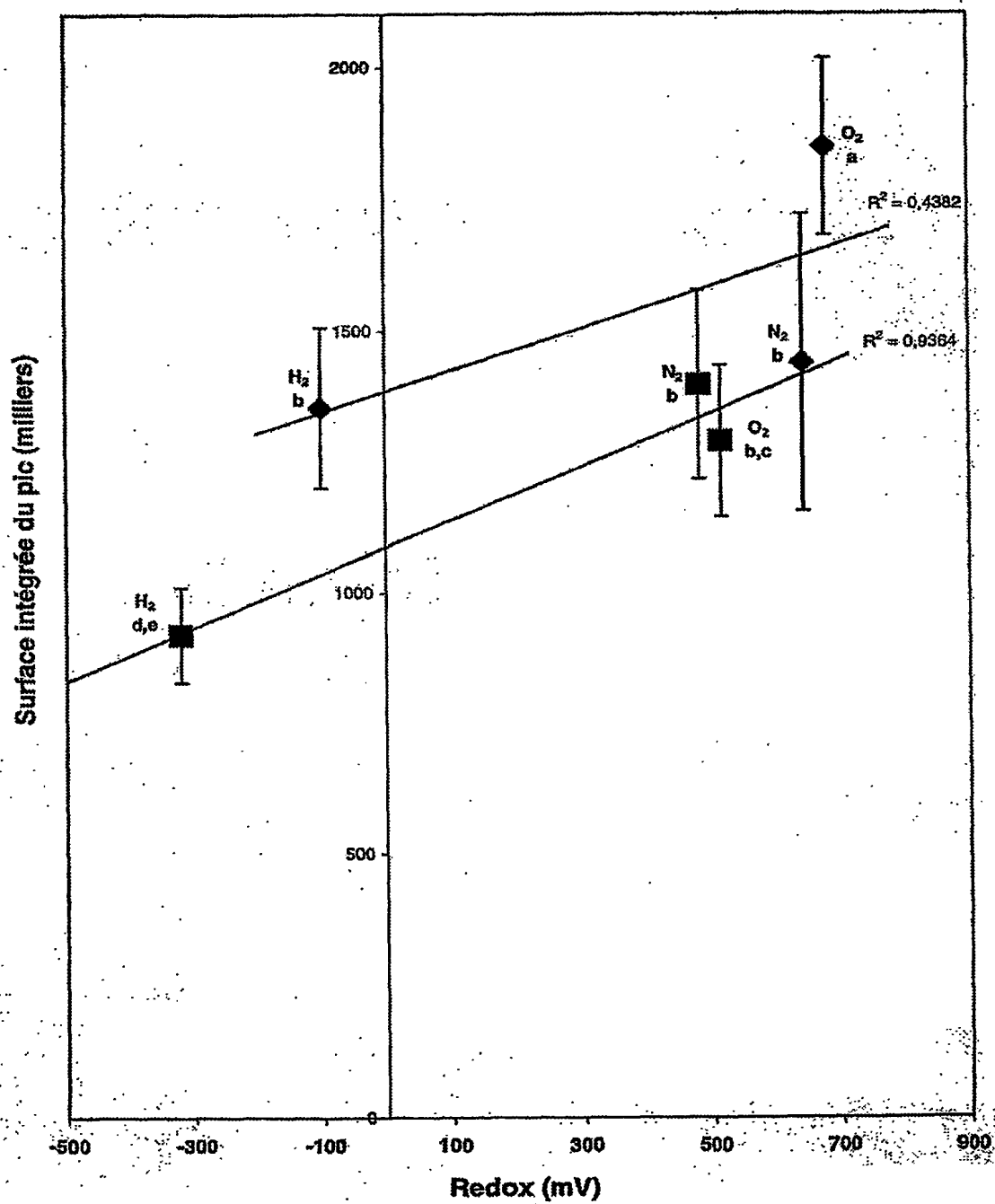


FIGURE 1

2/10

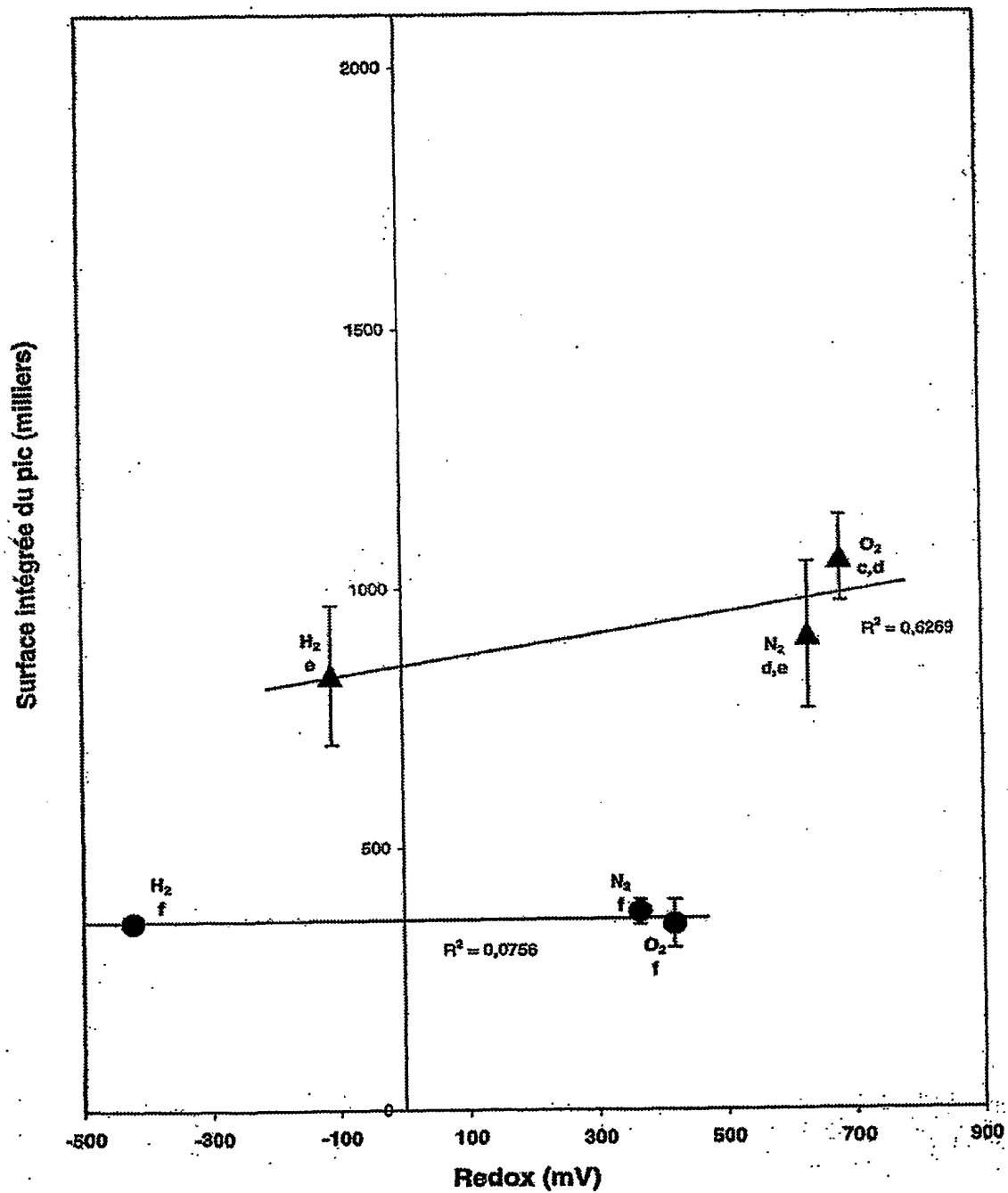
**▲ b-lac pH 2 ● b-lac pH 7,5**

FIGURE 2

3/10

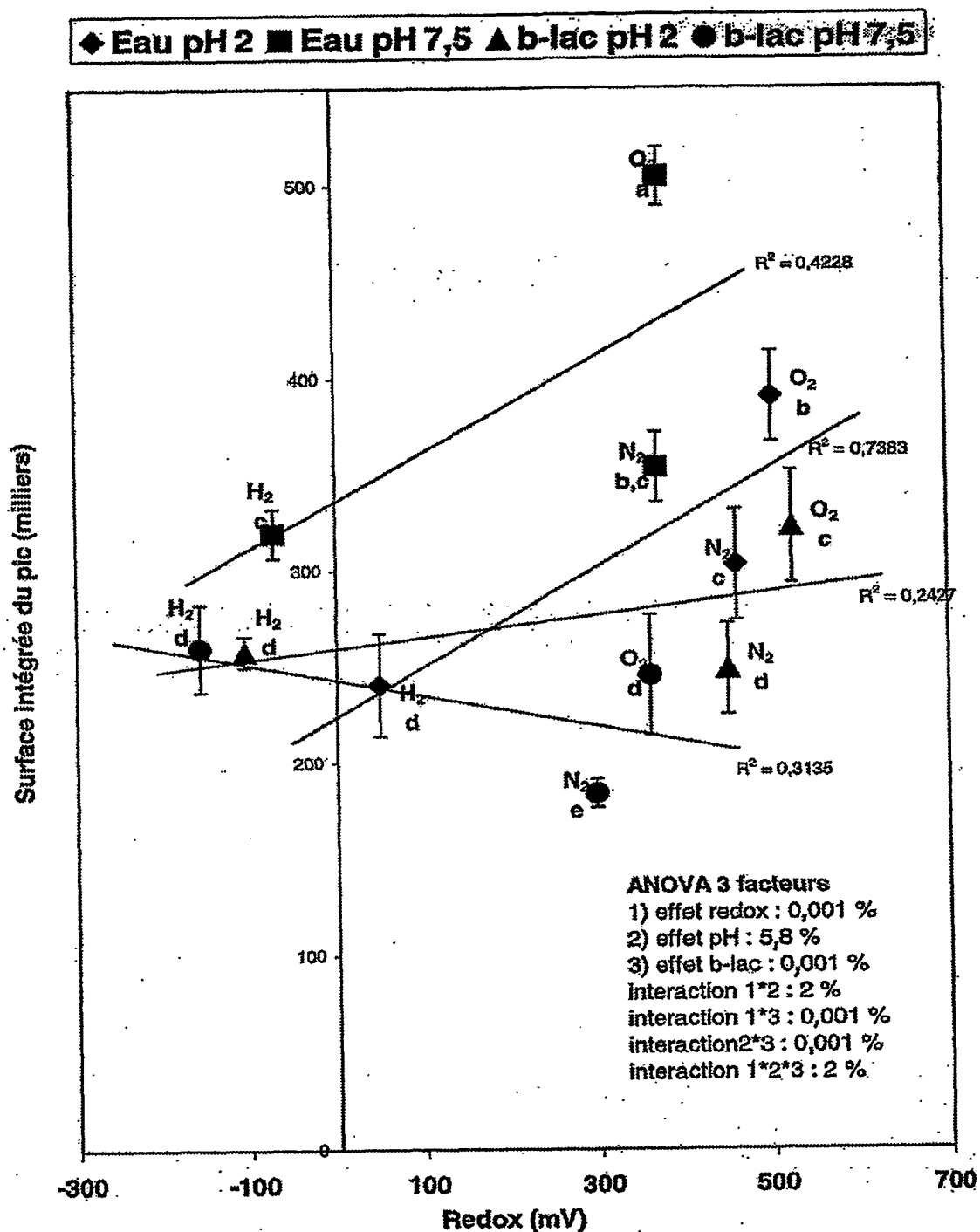


FIGURE 3

4/10

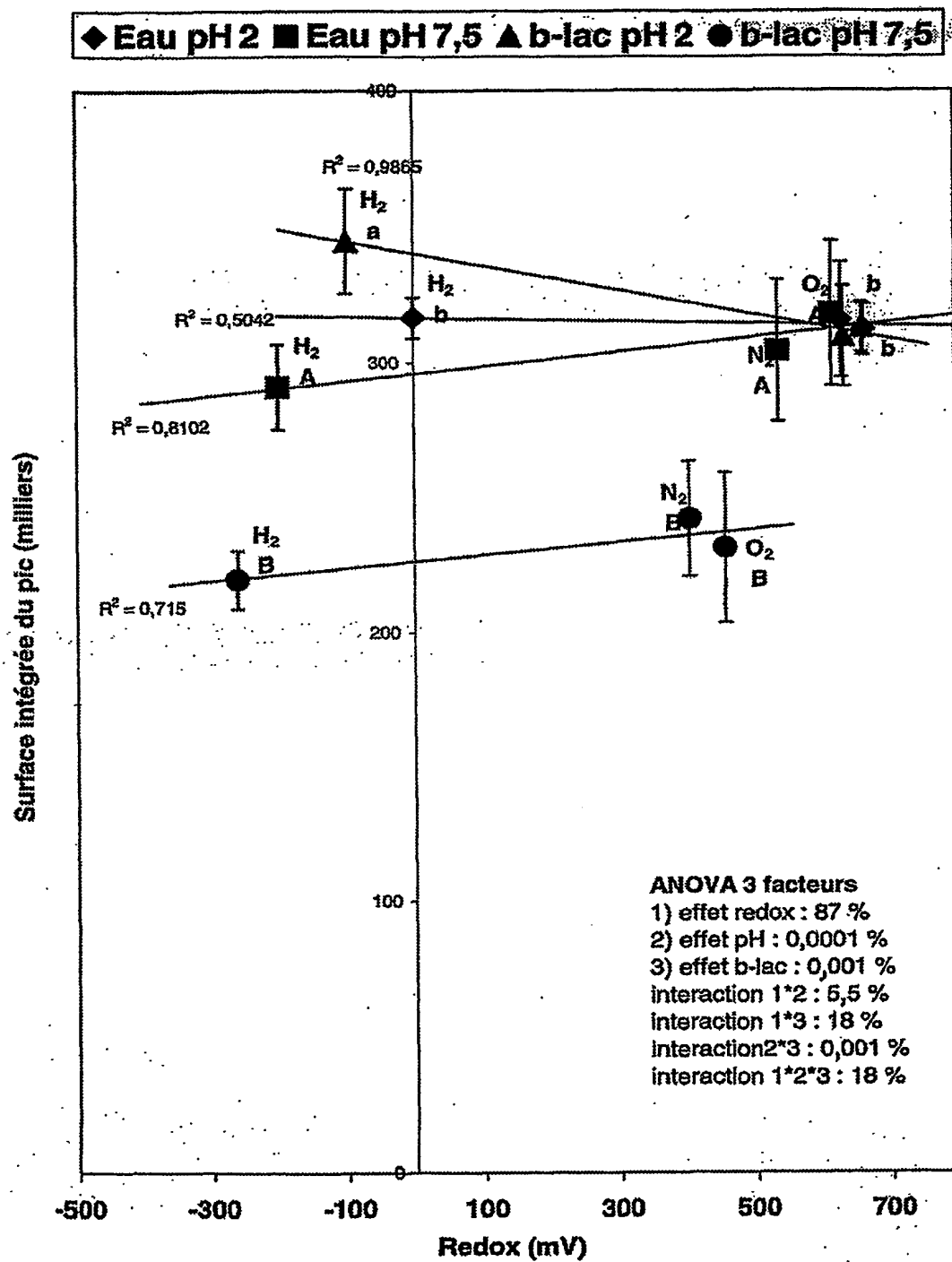


FIGURE 4

5/10

◆ Eau pH 2 ■ Eau pH 7,5 ▲ b-lac pH 2 ● b-lac pH 7,5

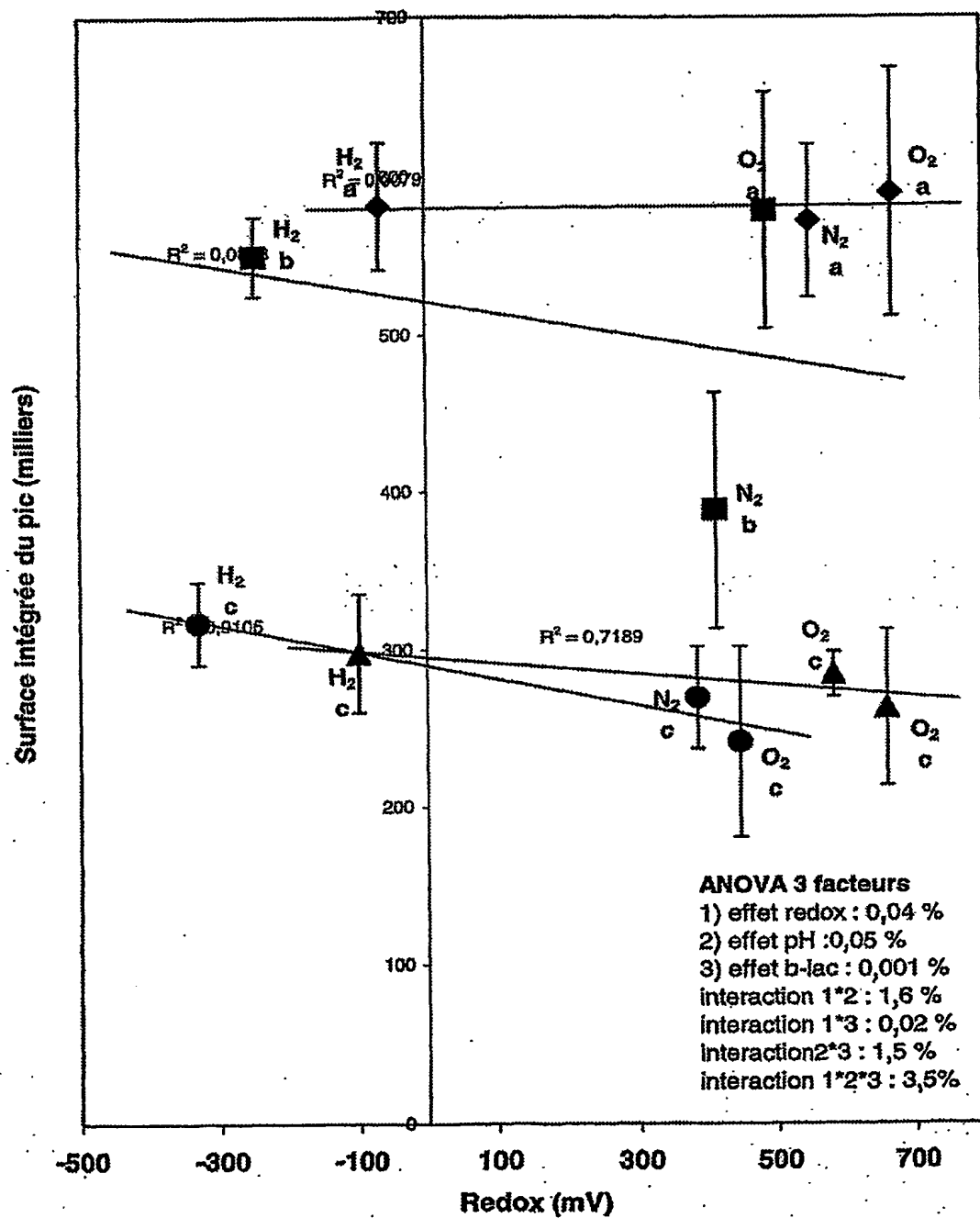


FIGURE 5

6/10

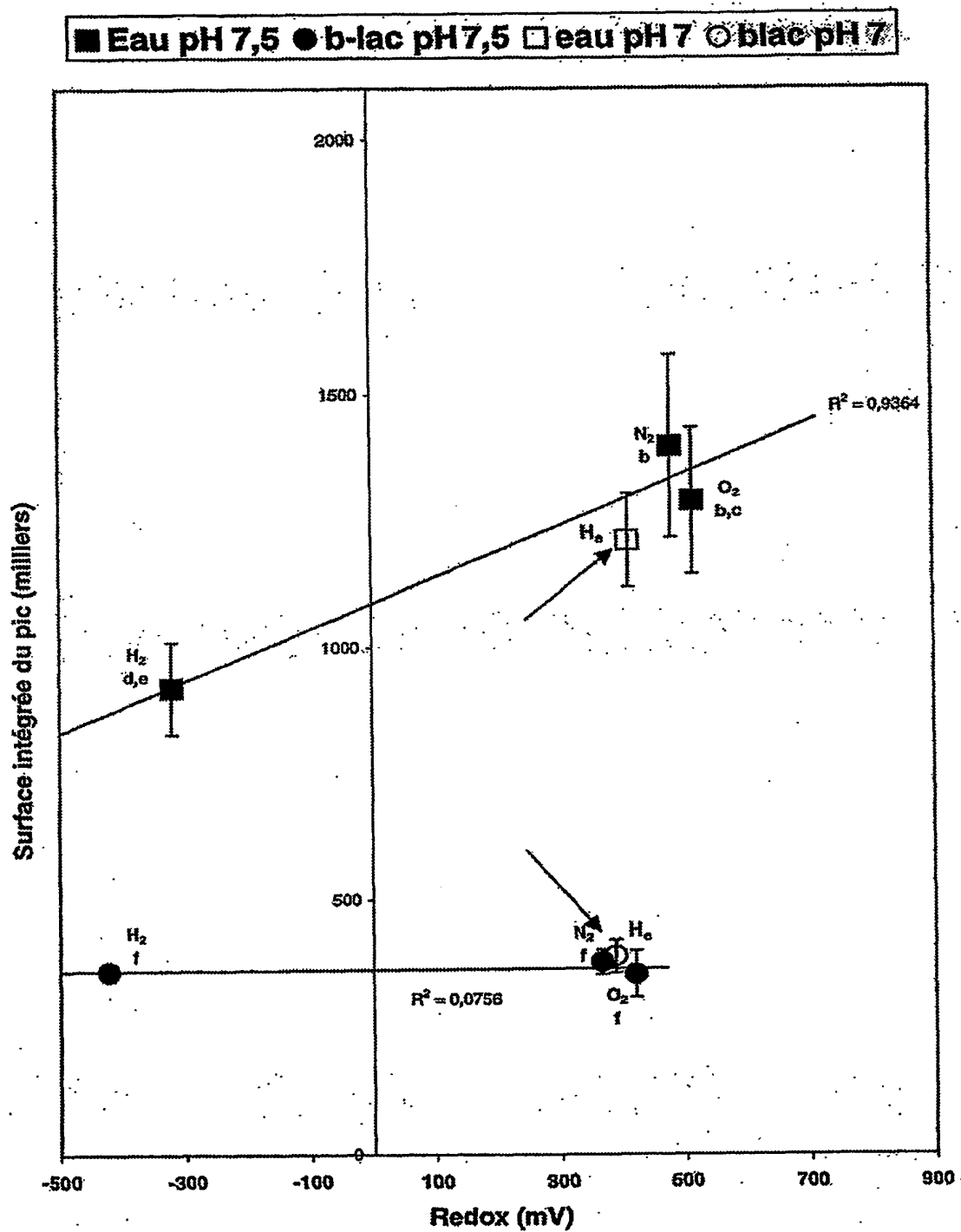


FIGURE 6

7/10

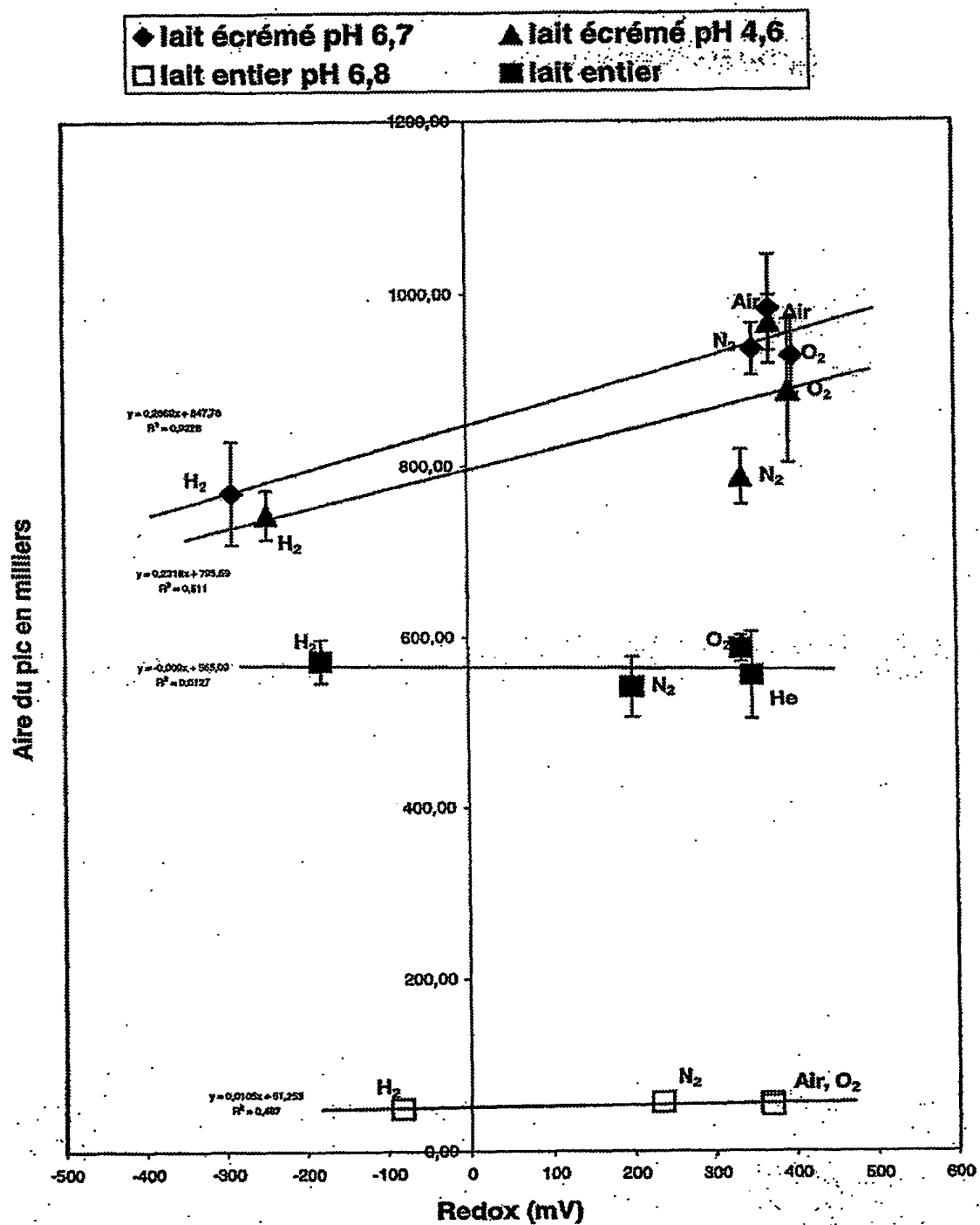


FIGURE 7

8/10

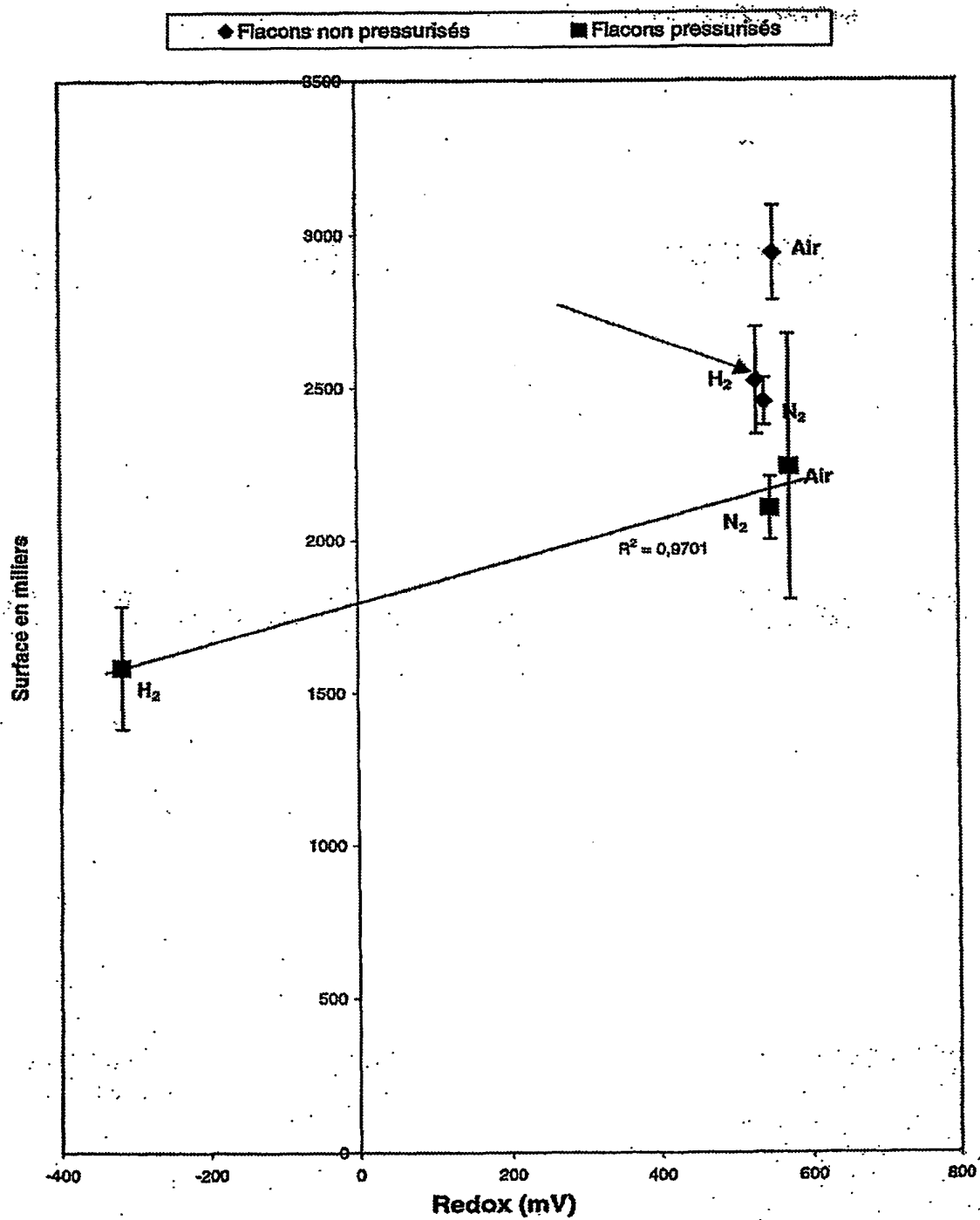


FIGURE 8

9/10

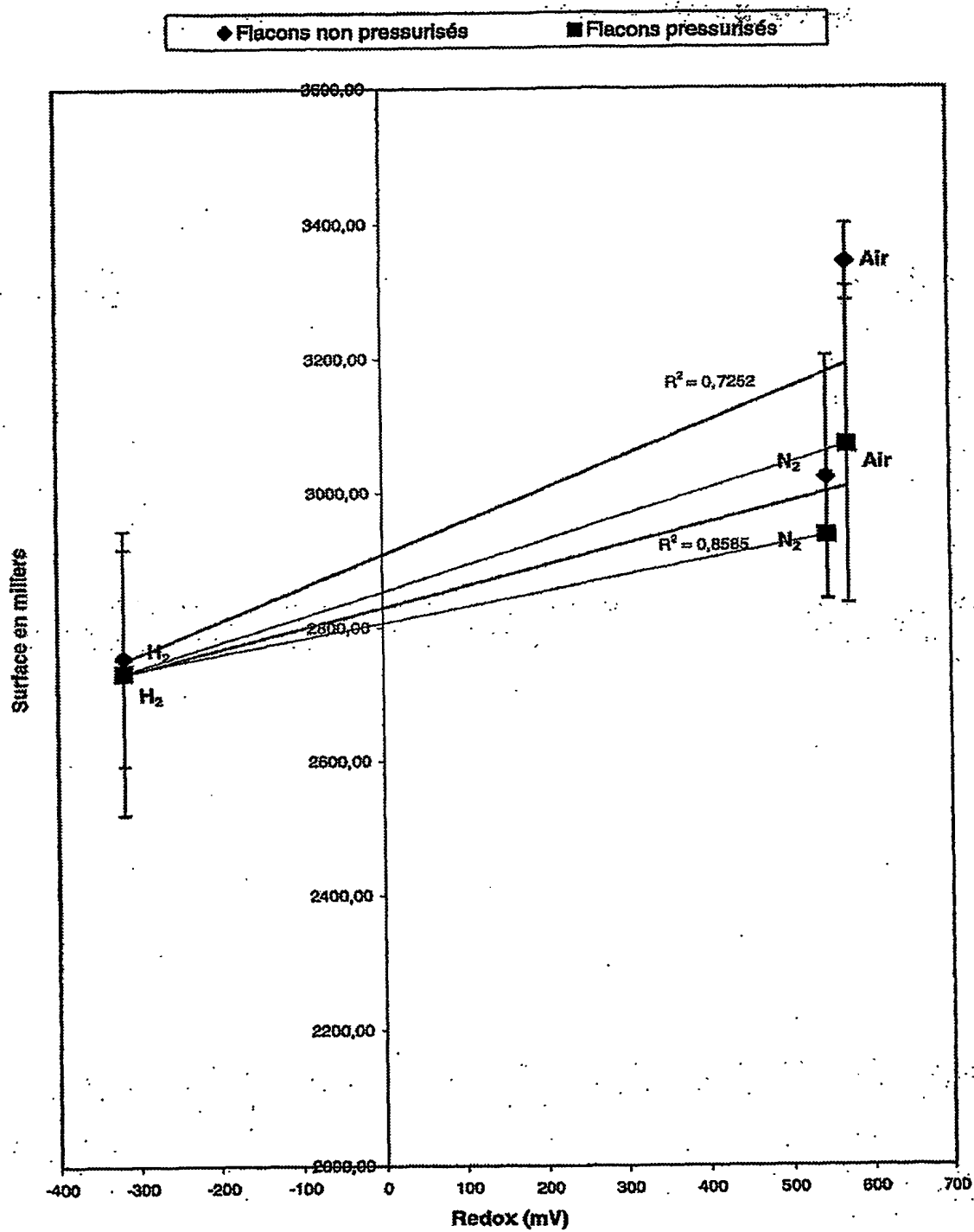


FIGURE 9

10/10

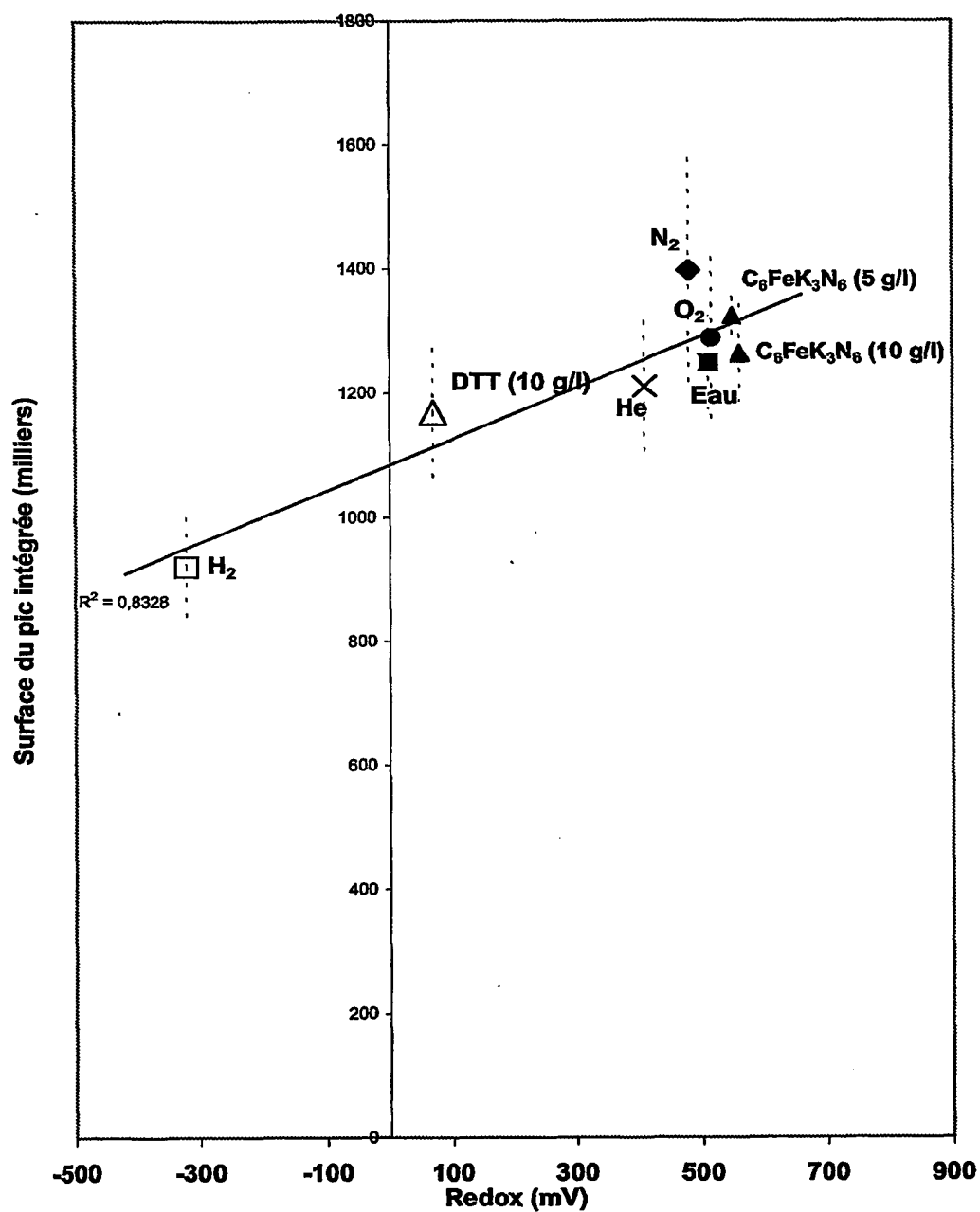


FIGURE 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/50155

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01D11/02 B01D11/04 B01D11/00 B01D3/40 B01D3/42  
B01D15/08 A23L1/22 A23L2/56 A23C9/156 B01D17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D A23L A23C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, FSTA

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 393 898 A (CARCASONA ALFONS ET AL) 28 February 1995 (1995-02-28) column 4, line 4 - line 37; claims 1-3 column 7	1-3, 8, 17
X	WO 00/08251 A (ASIA PULP & PAPER CO LTD) 17 February 2000 (2000-02-17) page 5, line 20 - line 24 page 9	1, 2, 4, 5, 17
A	FR 2 032 637 A (FOSTER SNELL INC) 27 November 1970 (1970-11-27) cited in the application the whole document	1-17
A	EP 0 192 364 A (GEN FOODS CORP) 27 August 1986 (1986-08-27) the whole document	1-17

-/--

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 May 2004

Date of mailing of the international search report

04/06/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

de La Morinerie, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 03/50155

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97/10721 A (NESTLE SA) 27 March 1997 (1997-03-27) the whole document	1-17
A	WO 00/19833 A (ARMENO COFFEE ROASTERS LTD) 13 April 2000 (2000-04-13) page 15, line 24 - page 16, line 16	1-17
A	FR 2 249 155 A (NESTLE SA) 23 May 1975 (1975-05-23) page 1, line 30 - page 2, line 3; claim 6	1-17
A	WO 89/09639 A (AGRONOMIQUE INST NAT RECH) 19 October 1989 (1989-10-19) the whole document	1-17
A	BAKKER ET AL.: "Dynamic Release of diacetyl from liquid gelatin in the headspace" JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 46, no. 7, 28 July 1998 (1998-07-28), pages 2714-2720, XP002255956 cited in the application the whole document	1-17
A	CONNER ET AL.: "Headspace concentrations of ethyl esters at different alcoholic strengths" JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE, vol. 77, no. 1, 1 May 1998 (1998-05-01), pages 121-126, XP002255957 cited in the application the whole document	1-17

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/50155

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5393898	A	28-02-1995	DE 4120990 A1	07-01-1993
			US 6596764 B1	22-07-2003
			AT 135342 T	15-03-1996
			AU 658910 B2	04-05-1995
			AU 2165392 A	25-01-1993
			CA 2090423 A1	26-12-1992
			CZ 9300369 A3	11-12-1996
			DE 59205680 D1	18-04-1996
			DK 544880 T3	01-04-1996
			WO 9300322 A1	07-01-1993
			EP 0544880 A1	09-06-1993
			ES 2085021 T3	16-05-1996
			FI 930789 A	23-02-1993
			GR 3019320 T3	30-06-1996
			HU 63604 A2	28-09-1993
			IE 922047 A1	30-12-1992
			JP 2948161 B2	13-09-1999
			JP 9202729 A	05-08-1997
			JP 2650237 B2	03-09-1997
			JP 6502190 T	10-03-1994
			PL 298139 A1	02-11-1993
			RU 2125875 C1	10-02-1999
			SK 23593 A3	07-07-1993
			ZA 9204645 A	24-02-1993
WO 0008251	A	17-02-2000	WO 0008251 A1	17-02-2000
			AU 8642698 A	28-02-2000
FR 2032637	A	27-11-1970	DE 2003098 A1	01-10-1970
			FR 2032637 A5	27-11-1970
EP 0192364	A	27-08-1986	EP 0192364 A1	27-08-1986
WO 9710721	A	27-03-1997	AU 7131996 A	09-04-1997
			WO 9710721 A1	27-03-1997
WO 0019833	A	13-04-2000	US 6203837 B1	20-03-2001
			AU 6289899 A	26-04-2000
			CA 2355663 A1	13-04-2000
			EP 1119259 A2	01-08-2001
			WO 0019833 A2	13-04-2000
			US 2003118707 A1	26-06-2003
			US 2001000145 A1	05-04-2001
FR 2249155	A	23-05-1975	CH 579354 A5	15-09-1976
			AT 336177 B	25-04-1977
			AT 860974 A	15-08-1976
			CA 1025199 A1	31-01-1978
			DE 2445354 A1	30-04-1975
			ES 431347 A1	01-11-1976
			FR 2249155 A1	23-05-1975
			GB 1468271 A	23-03-1977
			HU 167942 B	28-01-1976
			IT 1022477 B	20-03-1978
			JP 932774 C	14-11-1978
			JP 50074580 A	19-06-1975
			JP 53009595 B	06-04-1978
			MX 3717 E	21-05-1981

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 03/50155

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
FR 2249155	A	NL 7414000 A ,B, PL 91969 B1 US 4012531 A YU 266774 A1 ZA 7406107 A	29-04-1975 31-03-1977 15-03-1977 30-04-1983 24-09-1975	
WO 8909639	A	19-10-1989	FR 2629735 A1 EP 0377686 A1 WO 8909639 A1 US 5073267 A	13-10-1989 18-07-1990 19-10-1989 17-12-1991

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 03/50155

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7	B01D11/02	B01D11/04	B01D11/00	B01D3/40	B01D3/42
	B01D15/08	A23L1/22	A23L2/56	A23C9/156	B01D17/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 B01D A23L A23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, FSTA

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 393 898 A (CARCASONA ALFONS ET AL) 28 février 1995 (1995-02-28) colonne 4, ligne 4 - ligne 37; revendications 1-3 colonne 7	1-3,8,17
X	WO 00/08251 A (ASIA PULP & PAPER CO LTD) 17 février 2000 (2000-02-17) page 5, ligne 20 - ligne 24 page 9	1,2,4,5, 17
A	FR 2 032 637 A (FOSTER SNELL INC) 27 novembre 1970 (1970-11-27) cité dans la demande le document en entier	1-17

-/-

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

26 mai 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04/06/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

de La Morinerie, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 03/50155

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 192 364 A (GEN FOODS CORP) 27 août 1986 (1986-08-27) le document en entier	1-17
A	WO 97/10721 A (NESTLE SA) 27 mars 1997 (1997-03-27) le document en entier	1-17
A	WO 00/19833 A (ARMENO COFFEE ROASTERS LTD) 13 avril 2000 (2000-04-13) page 15, ligne 24 - page 16, ligne 16	1-17
A	FR 2 249 155 A (NESTLE SA) 23 mai 1975 (1975-05-23) page 1, ligne 30 - page 2, ligne 3; revendication 6	1-17
A	WO 89/09639 A (AGRONOMIQUE INST NAT RECH) 19 octobre 1989 (1989-10-19) le document en entier	1-17
A	BAKKER ET AL.: "Dynamic Release of diacetyl from liquid gelatin in the headspace" JOURNAL OF AGRICULTURAL AND FOOD CHEMISTRY, vol. 46, no. 7, 28 juillet 1998 (1998-07-28), pages 2714-2720, XP002255956 cité dans la demande le document en entier	1-17
A	CONNER ET AL.: "Headspace concentrations of ethyl esters at different alcoholic strengths" JOURNAL OF THE SCIENCE OF FOOD AND AGRICULTURE, vol. 77, no. 1, 1 mai 1998 (1998-05-01), pages 121-126, XP002255957 cité dans la demande le document en entier	1-17

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De ~~Recherche~~ de Internationale No

PCT/FR 03/50155

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5393898	A	28-02-1995	DE 4120990 A1	07-01-1993
			US 6596764 B1	22-07-2003
			AT 135342 T	15-03-1996
			AU 658910 B2	04-05-1995
			AU 2165392 A	25-01-1993
			CA 2090423 A1	26-12-1992
			CZ 9300369 A3	11-12-1996
			DE 59205680 D1	18-04-1996
			DK 544880 T3	01-04-1996
			WO 9300322 A1	07-01-1993
			EP 0544880 A1	09-06-1993
			ES 2085021 T3	16-05-1996
			FI 930789 A	23-02-1993
			GR 3019320 T3	30-06-1996
			HU 63604 A2	28-09-1993
			IE 922047 A1	30-12-1992
			JP 2948161 B2	13-09-1999
			JP 9202729 A	05-08-1997
			JP 2650237 B2	03-09-1997
			JP 6502190 T	10-03-1994
			PL 298139 A1	02-11-1993
			RU 2125875 C1	10-02-1999
			SK 23593 A3	07-07-1993
			ZA 9204645 A	24-02-1993
WO 0008251	A	17-02-2000	WO 0008251 A1	17-02-2000
			AU 8642698 A	28-02-2000
FR 2032637	A	27-11-1970	DE 2003098 A1	01-10-1970
			FR 2032637 A5	27-11-1970
EP 0192364	A	27-08-1986	EP 0192364 A1	27-08-1986
WO 9710721	A	27-03-1997	AU 7131996 A	09-04-1997
			WO 9710721 A1	27-03-1997
WO 0019833	A	13-04-2000	US 6203837 B1	20-03-2001
			AU 6289899 A	26-04-2000
			CA 2355663 A1	13-04-2000
			EP 1119259 A2	01-08-2001
			WO 0019833 A2	13-04-2000
			US 2003118707 A1	26-06-2003
			US 2001000145 A1	05-04-2001
FR 2249155	A	23-05-1975	CH 579354 A5	15-09-1976
			AT 336177 B	25-04-1977
			AT 860974 A	15-08-1976
			CA 1025199 A1	31-01-1978
			DE 2445354 A1	30-04-1975
			ES 431347 A1	01-11-1976
			FR 2249155 A1	23-05-1975
			GB 1468271 A	23-03-1977
			HU 167942 B	28-01-1976
			IT 1022477 B	20-03-1978
			JP 932774 C	14-11-1978
			JP 50074580 A	19-06-1975
			JP 53009595 B	06-04-1978
			MX 3717 E	21-05-1981

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 03/50155

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2249155	A		NL 7414000 A , B, PL 91969 B1 US 4012531 A YU 266774 A1 ZA 7406107 A	29-04-1975 31-03-1977 15-03-1977 30-04-1983 24-09-1975
WO 8909639	A	19-10-1989	FR 2629735 A1 EP 0377686 A1 WO 8909639 A1 US 5073267 A	13-10-1989 18-07-1990 19-10-1989 17-12-1991